ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 FÉVRIER 1936.

PRÉSIDENCE DE M. JEAN PERRIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **A. F. Holleman**, Correspondant de l'Académie, professeur à l'Université d'Amsterdam, qui assiste à la séance.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Deux récoltes faites dans la vigne de Roquelaure où se trouve la Pomme de terre retournée à l'état sauvage.* Note de M. **Julien Costantin**.

Je présente à l'Académie d'abord une Pomme de terre de la vigne de Roquelaure (Gers) où beaucoup de tubercules ont une forme bizarre : ici, il y a trois petits tubercules soudés à un plus gros. Un vieillard de 92 ans qui a toujours habité ce village (dont la mémoire est très nette malgré son âge avancé) affirme que la variété nouvelle à laquelle j'ai donné le nom de « Robert Dauzère » ressemble beaucoup à ce qu'on appelle dans le Gers « Pomme de terre commune ».

L'altitude joue peut-être un certain rôle dans le cas des plantes de Roquelaure. Entre Condom et Lectoure, dans une région encore plus élevée, la « Pomme de terre commune » donne des *rendements extraordinaires*.

Voici une seconde plante récoltée dans la même vigne; elle appartient à une famille très différente, son aspect est également très particulier. C'est un pied d'*Allium Ampeloprasum* L., espèce cultivée et connue sous le nom de « Poireau d'été ». De la base du bulbe partent cinq fins pedicelles blancs (de 1^{mm} d'épaisseur et de $2,5$ à 3^{cm} de long) se terminant chacun par un pseudo-tubercule blanc (ou plutôt bulbe tubérifère); le plus gros

mesure 1cm de long sur 3mm de large; deux sont plus petits. C'est ce qu'on appelle dans le pays le « Pourrat des gascons ».

Il est possible que, d'après l'Ail précédent, les Champignons interviennent dans les cultures d'Oignons et peut-être d'autres plantes bulbeuses.

Ces diverses remarques paraissent plaider en faveur de l'hypothèse provisoire que j'ai formulée, le 30 décembre 1935, pour expliquer l'apparition de la variété retournée à l'état sauvage : intervention de Champignons symbiotiques présents dans le sol.

GÉODÉSIE. — *Nouvelles déterminations de la gravité au Tonkin, au Laos et en Annam.* Note (1) de M. **Pierre Lejay.**

Le Tableau suivant donne, pour 55 stations nouvelles, la valeur de la gravité obtenue à l'aide du gravimètre n° 42.

Avant, pendant et après cette campagne, nous avons fait de plus 14 déterminations de contrôle, en des points où la gravité avait été déterminée antérieurement. Nous devons diviser ces vérifications en deux groupes : le premier groupe comprend les stations occupées avant un accident survenu au pendule le 21 mai; le second groupe est postérieur à l'accident. En désignant par g la valeur trouvée en chacun de ces points, par g_1 la valeur que nous y avions déterminée précédemment, par D la différence en milligals, nous avons, pour ces stations de référence :

Stations.	Date (1935).	g.	g_1.	D.
		Avant l'accident :		
Zi Ka Wei	22 mars	979,436	979,436	0
Hong Kong	26 mars	978,767	978,769	−2
Shiu Chow	28 mars	978,898	978,899	−1
Hanoï	14 avril	978,683	978,683	0
Hanoï	25 avril	978,682	978,683	−1
Hanoï	9 mai	978,682	978,683	−1
Hanoï	15 mai	978,683	978,683	0
		Après l'accident :		
Huè	28 mai	978,442	978,448	−6
Tourane	29 mai	978,422	978,418	+4
Saïgon	5 juin	978,233	978,228	+5
Saïgon	9 juin	978,228	978,228	0
Singapore	11 juin	978,082	978,085	−3
Djibouti	23 juin	978,254	978,259	−5
Port Saïd	29 juin	978,454	978,451	+3
Paris	18 juillet	980,942	980,943	−1

(1) Séance du 27 janvier 1936.

Stations.	Lat.	Long.	Alt.	δ.	Date.	T_c.	g.	$g - g_0$.	g_0.	$g - g''_0$.	g''_0.	γ_0.	$g_0 - \gamma_0$.	$g''_0 - \gamma_0$.	γ'_0.	$g_0 - \gamma'_0$.	$g''_0 - \gamma'_0$.
	° '	° '	m		1935	s	g	mg	g	mg	g	g	mg	mg	g	mg	mg
Langsom	21.51	106.45	235	2,6	13 IV	5,3581	978,648	72	978,720	46	978,694	978,745	—25	— 51	978,763	— 43	— 69
Bac Ninh	21.12	106. 3	7	2,3	13 »	5,3702	978,684	2	978,686	1	978,685	978,705	—19	— 20	978,723	— 37	— 38
Hanoï	21. 1,4	105.51,3	11	2,3	14 »	5,3698	*978,683*	4	978,687	2	978,685	978,694	— 7	— 9	978,712	— 25	— 27
Tam Dao ([1])	21.27,5	105.38	*925*([2])	2,6	15 »	5,3061	978,490	284	978,774	181	978,671	978,721	+53	— 50	978,739	+ 35	— 68
Vietri	21.18	105.25,5	16	2,4	16 »	5,3767	978,703	5	978,708	3	978,706	978,711	— 3	— 5	978,729	— 21	— 23
Yen Bay	21.42	104.53	32	2,4	16 »	5,3722	978,690	10	978,700	7	978,697	978,735	—35	— 38	978,753	— 53	— 56
Bao Ha	22. 9,5	104.21	65	2,5	17 »	5,3712	978,687	20	978,707	12	978,699	978,764	—57	— 65	978,782	— 75	— 83
Chapa	22.20	103.51	*1650*	2,6	17 »	5,2481	978,310	509	978,819	323	978,633	978,775	+44	—142	978,793	+ 26	—160
Lao Kay	22.31	103.58	89	2,6	17 »	5,3671	978,67	427	978,701	17	978,691	978,787	—86	— 96	978,805	—104	—114
Hanoï	21. 1,4	105.51,3	11	2,3	25 »	5,3696	*978,682*	3	978,685	2	978,684	978,694	— 9	— 10	978,712	— 27	— 28
Mine Clotilde	21. 7,6	106.32	224	2,6	27 »	5,3632	978,663	68	978,731	43	978,706	978,700	+31	+ 6	978,718	+ 13	— 18
»	21. 7,6	106.32	138	2,6	30 »	5,3530	978,632	42	978,674	26	978,658	978,700	—26	— 42	978,718	— 44	— 60
»	21. 7,6	106.32	434	2,6	30 »	5,3414	978,597	133	978,730	85	978,682	978,700	—30	— 18	978,718	— 12	— 36
Vat Chay	20.57,5	107. 3,5	12	2,5	29 »	5,3672	978,675	3	978,678	2	978,677	978,690	—12	— 13	978,708	— 30	— 31
Than Moi	21.38	103.32,5	54	2,6	3 V	5,3717	978,688	16	978,704	10	978,698	978,731	—27	— 33	978,749	— 45	— 51
That Ké	22.15	106.28	180	2,6	3 »	5,3728	978,692	55	978,747	35	978,727	978,770	—23	— 43	978,788	— 41	— 61
Cao Ban	22.38	106.16	206	2,6	4 »	5,3754	978,699	63	978,762	40	978,739	978,794	—32	— 55	978,812	— 50	— 73
Bac Kan	22. 9	105.49	*150*	2,6	5 »	5,3656	978,670	46	978,716	29	978,689	978,763	—47	— 64	978,781	— 65	— 82
Tuyen Quang	21.49	105.12	30	2,6	6 »	5,3889	978,740	9	978,749	5	978,745	978,742	+ 7	+ 3	978,760	— 11	— 15
Ha giang	22.50	104.52	125	2,6	6 »	5,3694	978,682	38	978,720	24	978,706	978,807	—87	—101	978,825	—105	—119
Bac Quang	22.28	104.52,5	71	2,5	6 »	5,3710	978,686	21	978,707	13	978,699	978,783	—76	— 84	978,801	— 94	—102
Hanoï	21. 1,4	105.51,3	11	2,3	9 »	5,3695	*978,682*	3	978,685	2	978,684	978,694	— 9	— 10	978,712	— 27	— 28
Cho Bo	20.46,5	105.10	30	2,4	10 »	5,3490	978,620	9	978,629	6	978,626	978,679	—50	— 53	978,697	— 68	— 71
Ban na lei	21. 8	104.12	*460*	2,6	10 »	5,3158	978,520	142	978,662	90	978,610	978,701	—39	— 91	978,719	— 57	—109
Son La	21.19	103.54	610	2,6	10 »	5,3074	978,494	187	978,681	119	978,613	978,712	—31	— 99	978,730	— 49	—117
Sam Neua	20.30	104. 2	945	2,6	11 »	5,2633	978,358	291	978,649	186	978,544	978,663	—14	—119	978,681	— 32	—137
Moc Chan	20.50,5	104.37	738	2,6	13 »	5,2936	978,452	227	978,629	144	978,596	978,683	—54	— 87	978,701	— 72	—105
Hanoï	21. 1,4	105.51,3	11	2,3	15 »	5,3701	*978,683*	3	978,686	2	978,685	978,694	— 8	— 9	978,712	— 26	— 27
Than Hoa	19.48	106.51	5	2,3	16 »	5,3481	978,617	1	978,619	1	978,618	978,622	— 3	— 4	978,640	— 21	— 22
Khim Nham	18.57	105. 3	*40*	2,5	16 »	5,3154	978,518	12	978,530	8	978,526	978,574	—44	— 48	978,592	— 62	— 66
Mong Sen	19.23	104. 8	*170*	2,5	17 »	5,2978	978,465	52	978,517	34	978,499	978,599	—82	—100	978,617	—100	—118
Sien Quang	19.21	103.22	*1040*	2,5	18 »	5,2373	978,276	321	978,597	207	978,483	978,597	0	— 14	978,615	— 18	—132
Ban Ban	19.37,5	103.28	850	2,5	19 »	5,2517	978,321	261	978,582	170	978,491	978,612	—30	— 21	978,630	— 48	—139

([1]) Station donnant lieu à correction topographique importante.

([2]) Les altitudes en italiques ne sont déterminées qu'approximativement.

Stations.	Lat.	Long.	Alt.	δ.	Date.	T_c.	g.	$g-g_0$.	g_0.	$g-g''_0$.	g''_0.	γ_0.	$g_0-\gamma_0$.	$g''_0-\gamma_0$.	γ'_0.	$g_0-\gamma'_0$.	$g''_0-\gamma'_0$.
	° ′	° ′	m		1935	s	g	mg	g	mg	g	g	mg	mg	g	mg	mg
Nong Het	19.32	103.53,5	*1350*	2,5	19 V	5,2231	978,232	416	978,648	270	978,502	978,607	+41	—105	978,625	+ 25	—123
Cua Rao	19.17	104.23	102	2,4	20 »	5,3091	978,500	31	978,531	20	978,520	978,593	—62	— 73	978,611	— 80	— 91
Na pê	18.18	105. 5	525	2,6	20 »	5,2685	978,374	163	978,537	103	978,477	978,539	— 2	— 62	978,557	— 20	— 80
Dong Hoï	17.27	106.36	5	2,4	21 »	5,3027	978,480	2	978,482	1	978,481	978,495	—13	— 14	978,513	— 31	— 32
Cua Tung	17. 1	107. 7	15	2,5	21 »	5,3019	978,478	5	978,483	3	978,481	978,472	+11	+ 9	978,490	— 7	— 9
Lao Bao	16.34	106.38	*200*	2,6	21 »	5,2609	978,350	61	978,411	39	978,389	978,449	—38	— 60	978,467	— 56	— 78
Tchépone	16.41	106.13	*188*	2,6	22 »	5,2711	978,382	57	978,439	36	978,418	978,455	—16	— 37	978,473	— 34	— 55
» km. 148	16.34	106. 5	*198*	2,6	22 »	5,2686	978,374	61	978,435	38	978,412	978,451	—16	— 39	978,468	— 33	— 56
» km. 163	16.31	106. 2	*185*	2,6	22 »	5,2736	978,389	56	978,445	36	978,425	978,447	— 2	— 18	978,465	— 20	— 40
» km. 154	16.32	106. 3	*193*	2,6	22 »	5,2675	978,371	59	978,430	37	978,408	978,448	—18	— 40	978,466	— 36	— 58
Mong Phalane	16.37	105.33	*154*	2,6	23 »	5,2803	978,410	47	978,457	31	978,441	978,452	+ 5	— 11	978,470	— 13	— 29
Savannakhet	16.33	104.44	131	2,6	23 »	5,2776	978,402	40	978,442	26	978,428	978,449	— 7	— 21	978,467	— 25	— 39
Bang Hieng	16. 2	105.28	142	2,6	24 »	5,2595	978,346	43	978,389	28	978,374	978,424	—35	— 50	978,442	— 59	— 68
Paksé	15. 7	105.48	95	2,6	25 »	5,2567	978,338	29	978,367	19	978,357	978,381	—14	— 24	978,399	— 32	— 42
Paksong	15.12	106.12	*1185*	2,6	26 »	5,1770	978,082	365	978,447	232	978,314	978,385	+62	— 71	978,403	+ 44	— 89
Saravane	15.43	106.24	182	2,6	26 »	5,2516	978,321	56	978,377	35	978,356	978,409	—32	— 53	978,427	— 50	— 71
Ken Kong Niai	15.32	105.45	*120*	2,6	27 »	5,2597	978,347	37	978,384	20	978,367	978,400	—16	— 33	978,418	— 34	— 51
Hué	16.28,2	107.35	6	2,5	28 »	5,2906	978,442	2	978,444	1	978,443	978,445	— 1	— 2	978,463	— 19	— 20
Tourane	16. 4,4	108.13,3	5	2,5	29 »	5,2843	978,422	2	978,424	1	978,423	978,425	— 1	— 2	978,443	— 19	— 20
Quang Ngai	15. 8	108.48	8	2,5	29 »	5,2707	978,381	3	978,384	2	978,383	978,381	+ 3	+ 2	978,399	— 15	— 16
An Khe	13.57	108.40	415	2,6	30 »	5,2195	978,220	127	978,347	81	978,301	978,330	+17	— 29	978,348	— 1	— 47
Kontum	14.21	107.58	540	2,6	31 »	5,2167	978,211	166	978,377	105	978,316	978,347	+30	— 31	978,365	+ 12	— 46
Pleiku	13.57	107.59	782	2,6	31 »	5,1979	978,151	240	978,391	153	978,304	978,330	+61	— 26	978,348	+ 43	— 44
Ban me Thuot	12.41	108. 3	470	2,6	1er VI	5,2051	978,174	145	978,319	92	978,266	978,279	+40	— 13	978,297	+ 22	— 31
M' Drak	12.43	108.47	515	2,6	2 »	5,2010	978,161	158	678,319	101	978,262	978,280	+39	— 18	978,299	+ 20	— 37
Nha Trang	12.16	109.15,5	4	2,5	2 »	5,2311	978,257	1	978,258	1	978,258	978,262	— 4	— 4	978,281	— 23	— 23
Phan Rang	11.33	108.58	5	2,5	2 »	5,2240	978,234	2	978,236	1	978,235	978,237	— 1	— 2	978,256	— 20	— 21
Ngoc Lam	10.56	108. 6	50	2,6	2 »	5,2178	978,214	15	978,229	9	978,223	978,215	+14	+ 8	978,234	— 5	— 11
Saïgon	10.46,9	106.41,4	12	2,3	5 »	5,2237	978,233	3	978,236	2	978,235	978,210	+26	+ 25	978,229	+ 7	+ 6
Djiring	11.34	108. 5	*1000*	2,6	6 »	5,1589	978,021	309	978,330	196	978,217	978,237	+93	— 20	978,256	+ 74	— 39
Saïgon	10.46,9	106.41,4	12	2,3	9 »	5,2220	978,228	3	978,231	2	978,230	978,210	+21	+ 20	978,229	+ 2	+ 1
Singapore	1.18,3	103.49,8	17	2,5	11 »	5,1770	978,082	5	978,087	3	978,085	978,033	+54	+ 52	978,052	+ 35	+ 33
Colombo	6.56	79.49,4	7	2,4	16 »	5,1930	978,135	2	978,137	1	978,136	978,105	+32	+ 31	978,124	+ 13	+ 12
Djibouti	11.36	43. 9	4	2,2	23 »	5,2305	978,254	1	978,255	1	978,255	978,238	+17	+ 17	978,257	— 2	— 2
Port Saïd	31.15	32.18,4	1	2,2	29 »	5,6508	979,454	0	978,454	0	978,454	978,417	+37	+ 37	978,436	+ 18	+ 18
Paris	48.50,6	2.20,2	56	2,3	18 VII	6,3476	980,942	17	978,959	11	978,953	980,962	— 3	— 9	980,975	— 16	— 22

De l'examen des différences, il résulte que la stabilité remarquable du pendule avant l'accident a été en partie détruite par celui-ci et que la précision des mesures, de l'ordre du milligal avant Tchépone, n'est plus, pour les stations postérieures, que de 3 à 4 milligals.

Nous conservons dans le Tableau les notations internationales.

ASTROPHYSIQUE. — *Peut-on identifier certaines radiations du ciel nocturne avec des bandes Schumann-Runge de la molécule d'oxygène ?* Note [1] de MM. **Jean Cabannes** et **Jean Dufay**.

1. Kaplan [2] a écrit récemment que nos spectres du ciel nocturne contenaient probablement des bandes Schumann-Runge (SR). Nous nous proposons de discuter cette identification en utilisant les résultats inédits de notre analyse spectrale [3].

Suivant Ossenbrüggen [4], les nombres d'onde par centimètre seraient, pour les raies zéro,

$$n = 49349,1 + (707,9\, v' - 13,3\, v'^2) - (1565,37\, v'' - 11,37\, v''^2). \tag{1}$$

Plus récemment Curry et Herzberg [5] ont proposé une nouvelle formule :

$$\begin{aligned} n = 49357,55 &+ (698,86\, v' - 10,708\, v'^2 - 0,194\, v'^3) \\ &- (1568,33\, v'' - 11,993\, v''^2 + 0,0517\, v''^3 - 0,00143\, v''^4), \end{aligned} \tag{2}$$

qui conduit à des longueurs d'onde peu différentes. On peut donc prévoir le quantum initial des bandes SR qu'on aura à chercher dans le ciel. Nous savons en effet que les plus intenses des bandes de Vegard-Kaplan (VK) de la molécule d'azote [6] ont un quantum de vibration initial égal à 2, 3 ou 4. Si les bandes SR sont excitées par les mêmes électrons, le quantum initial v' des plus intenses doit être compris entre 6 et 10. Le quantum final v'' est alors supérieur à 20.

---

[1] Séance du 27 janvier 1936.

[2] *Publications of the astronomical Society of the Pacific*, 47, 1935, p. 260.

[3] *Helvetica Physica Acta*, 8, 1935, p. 413.

[4] *Zeitschrift für Physik*, 19, 1928, p. 167. Voir aussi W. Weizel, *Bandenspektren, Handbuch der Experimentalphysik*, Leipzig, 1931, p. 366.

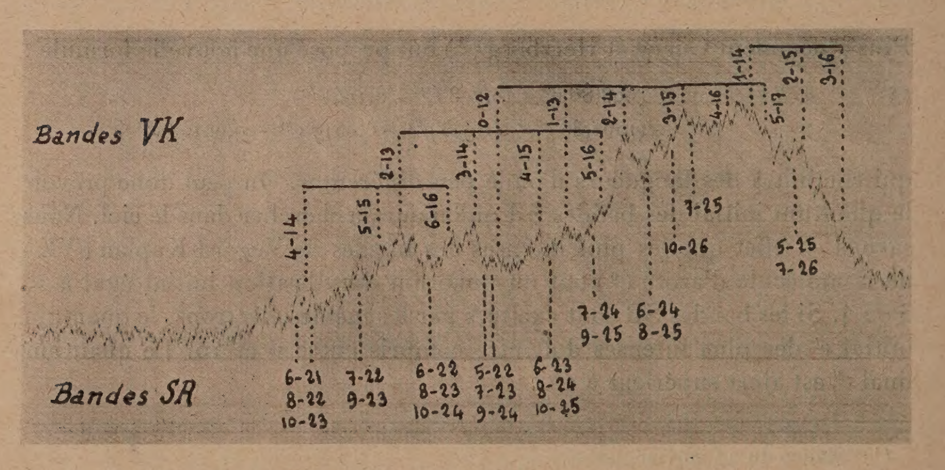
[5] *Annalen der Physik*, 19, 1934, p. 800.

[6] *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1504. Dans la formule qui donne les nombres d'onde de ces bandes, suivant Herzberg, pour la bande $v' = v'' = 0$, il faut lire $n = 49774,4$ et non $49974,4$.

2. Les bandes SR possibles dans le ciel forment un certain nombre de groupements caractéristiques. Nous indiquons ici la longueur d'onde approximative de quelques-uns de ces groupements, calculée à partir de chacune des formules précédentes,

$v' - v''$:	4–20	5–21	4–21	5–22		5–23		5–24
	6–21	7–22	6–22	7–24	6–23	7–24	6–24	7–25
	8–22	9–23	8–23	9–24	8–24	9–25	8–25	9–26
			10–24		10–25			11–27
D'après (1), vers	3960	4050	4140	4230	4325	4425	4520	4630 Å
D'après (2), vers	3960	4045	4135	4220	4315	4415	4505	4615 Å

Sur le cliché reproduit dans cette Note, nous avons indiqué très approximativement la position des bandes SR les plus probables dans le ciel; nous y avons marqué aussi les principales bandes VK, pour permettre de comparer



les intensités relatives dans le ciel du spectre *certain* de N^2 et du spectre *possible* de O^2. Le cliché avait été obtenu à Lyon en octobre 1933 avec un spectrographe moins lumineux mais plus dispersif que notre spectrographe actuel [1].

3. Lorsque la molécule d'oxygène se trouve au niveau normal X, avec

---

[1] *Journal de Physique*, 4, 1933, p. 221.

le quantum de vibration $v'' = 0$, la distance r des noyaux oscille entre 1,132 et 1,276 Å. Supposons qu'à l'instant où un électron frappe la molécule la distance internucléaire ait une de ces deux valeurs et que l'électron cède à la molécule une énergie comprise entre 5,26 et 5,53.10^4 cm^{-1}, c'est-à-dire entre 6,49 et 6,82 volts. Ce sont les limites entre lesquelles est généralement comprise l'énergie des électrons excitateurs, d'après l'étude des bandes VK dans le ciel. Le calcul de la fonction d'énergie $U' = f(r' - r'_e)$ relative au niveau excité B de la molécule d'oxygène montre que, lorsque les noyaux de la molécule B se trouvent à une distance de 1,132 Å, l'énergie potentielle de la molécule est supérieure à 6,82 volts et qu'elle est inférieure à 6,49 volts, lorsque les noyaux se trouvent à une distance de 1,276 Å. Il en résulte qu'un électron, frappant la molécule X, la dissociera si, au moment du choc, $r = 1,132$; ou qu'il pourra la porter au niveau d'excitatation B, si $r = 1,276$ Å. Puisqu'il existe, dans les couches luminescentes de l'atmosphère, des atomes et des molécules d'oxygène [1], il est évident que ces deux transformations s'y produisent. On vérifie ainsi que l'énergie des électrons excitateurs est voisine de 6 à 7 volts, ce qui résultait déjà de l'étude des bandes VK dans nos spectres. Il faut donc s'attendre à trouver les bandes SR dans le spectre du ciel nocturne, mais avec une intensité globale 15 fois plus faible au moins que celle des bandes VK.

Effectivement on ne voit dans nos spectres aucune radiation *intense* uniquement attribuable au système SR. On est d'ailleurs gêné, pour la recherche des bandes SR, par le système VK et les radiations des noyaux cométaires. *Il existe cependant quelques bonnes concordances entre les bandes* SR *possibles dans le ciel et certaines radiations de nos spectres auxquelles nous n'avons pas trouvé d'autre origine* (3872, 4127, 4371, 4407, 4457, 4514, 4675, 4707, 4711, 4816, 4823 et 4904 Å). *Elles indiquent la présence probable du système* SR *dans la lumière du ciel nocturne*.

---

(1) *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 1905. Un tiers seulement de l'oxygène serait à l'état moléculaire et il y aurait, dans les couches luminescentes de l'atmosphère, quinze fois plus de molécules N^2 que de molécules O^2. Comme d'autre part, les bandes SR qui peuvent être émises dans le ciel sont beaucoup plus nombreuses que les bandes VK, on voit que chacune d'elle aura une très faible intensité par rapport aux bandes VK.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *La transformation d'une lame mince de* CuS, *sous l'influence du cuivre métallique, est de nature électrolytique.* Note de M. **Henri Devaux.**

J'ai décrit (¹) la transformation centrifuge que subit une lame de sulfure de cuivre, flottant sur une solution de sulfate de cuivre, sous l'influence d'un fragment de cuivre métallique. L'allure de cette transformation m'a fait penser qu'il s'agissait d'un phénomène électrolytique, le cuivre et la lame de CuS constituant deux électrodes différentes en contact avec une solution électrolytique. Si cette hypothèse est fondée, un courant électrique doit avoir une influence directe sur le phénomène et en particulier sur sa vitesse. C'est bien ce qu'a démontré l'expérience.

Deux minces lames de cuivre ont été déposées parallèlement sur une solution de sulfate de cuivre, à une distance de 24^{cm}, et la surface à été sulfurée. Aussitôt la transformation en bleu du voile formé a commencé au contact de chaque bande, marchant avec la même vitesse. J'envoie le courant d'un élément de pile Daniell, en me servant des lames comme électrodes. Aussitôt l'extension centrifuge de l'auréole bleue s'accélère du côté de l'électrode négative et se ralentit au contraire du côté de l'électrode positive. Si j'intervertis le courant, les actions s'intervertissent aussi. En diminuant l'écartement des deux électrodes (7^{cm}), je constate que l'établissement du courant triple la vitesse d'extension du côté du pôle négatif.

Or ici sont réalisées les conditions d'une électrolyse de la solution de sulfate de cuivre, avec transport des ions Cu^{++} sur le pôle négatif et des ions SO^{4--} sur le pôle positif. Il semble donc évident que l'augmentation d'éclat et la transformation en bleu du voile, au contact de la cathode, soient dues à un dépôt de cuivre métallique, ou plutôt d'ions Cu^{++} sur la partie de ce voile qui touche directement la cathode et la continue électriquement. Seulement la minceur extrême de la lame déposée et l'interposition du voile de sulfure empêchent de constater la teinte propre du cuivre métallique. Ainsi, le simple fait de déposer du cuivre sur un voile de CuS flottant sur une solution de SO^4Cu réaliserait un appareillage électrolytique, dans lequel le cuivre métallique jouerait le rôle de cathode et la lame de CuS le rôle d'anode. Des expériences en cours dans mon laboratoire

---

(¹) *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 1305.

confirment cette interprétation *et montrent nettement que la conductibilité électrique existe encore dans une lame monomoléculaire de* CuS (3 Å).

Électrolyse tangentielle. — Mais ici l'électrolyse, au lieu de se produire simultanément sur l'ensemble de la surface, s'effectue uniquement à la périphérie, par extension tangentielle. Ceci tient à ce que l'anode et la cathode, au lieu d'être sur deux plans parallèles, en face l'une de l'autre, sont sur un même plan, de sorte que les tranches les plus voisines sont très favorisées

Une preuve directe de cette explication peut être donnée par les observations suivantes :

1° Sur un voile transformé en bleu à l'aide d'une pile, on produit une longue fissure dentelée parallèle aux deux électrodes. On voit alors que l'éclat du voile change de part et d'autre de la fissure : il devient plus fort et blanc éclatant du côté rattaché à la cathode, plus faible et de teinte bleu sombre du côté attaché à l'anode. Le contraste est frappant, les dentelures du voile dessinant une chaîne de montagne à sommets blancs d'un côté, les contre-dentelures d'en face représentant un ciel bleu sombre. Qu'on renverse le courant, la répartition se fait en sens inverse.

2° Des fragements de CuS flottant sur la solution entre les deux électrodes, sans aucun contact avec celles-ci, montrent aussi une différence d'éclat et par conséquent d'épaisseur, le côté de plus rapproché de la cathode étant bleuâtre, l'autre étant blanc éclatant. On peut diviser de tels fragments en deux portions de teintes différentes, leurs teintes respectives se conservent ensuite même après suppression de tout courant.

Selon notre hypothèse on peut donc à volonté faire écouler et rassembler une nappe d'ions CU^{++} le long d'une lame conductrice de CuS, même monomoléculaire, sous l'influence d'un courant et même conserver les différences d'épaisseurs ainsi obtenues.

3° Si l'on met sur la lame de CuS des fragments de zinc métallique, chacun se recouvre de cuivre, lequel provoque aussitôt une auréole bleue centrifuge sous le voile de CuS, comme je l'ai dit dans ma première communication. Mais le cuivre lui-même, apparu avec sa teinte sur les fragments de zinc, subit l'influence du voile : à son contact, il croît beaucoup plus vite, rampant sous sa surface sous forme de dendrites élégantes très serrées, dont l'ensemble dessine bientôt une plaque éclatante de cuivre métallique pouvant atteindre plusieurs centimètres de diamètre. L'examen au microscope de la marche centrifuge rapide de cette végétation cuivrique est un des plus jolis spectacles qu'on puisse voir. Au reste la moindre

fissure arrête subitement cette croissance de cuivre massif, tout comme celle du voile bleu, ce qui montre bien le rôle de guide de ce voile conducteur dans les deux cas. Seulement c'est du cuivre cristallisé dans le cas des dendrites, et c'est une très mince lame continue dans le cas du voile bleu.

Conclusions. — 1° Ces faits démontrent que le phénomène observé est de nature électrolytique et consiste très probablement en un dépôt continu d'ions Cu^{++} sous le voile de CuS.

2° La conductibilité électrique du voile est essentielle et, puisque le phénomène se produit encore avec des lames nettement monomoléculaires, il démontre la conductibilité électrique de ces lames par un procédé direct très délicat.

3° Puisqu'un écartement de 1 Å suffit pour supprimer le phénomène, ce même écartement suffit pour supprimer la conductibilité électrique. Il représente environ le tiers du diamètre de la molécule de CuS.

4° Le champ extérieur de cette molécule, traduit à la fois comme cohésion mécanique et comme conductibilité électrique, cesse donc d'être sensible à une distance *inférieure* au rayon de la molécule, quoique très voisine. Les deux champs, extérieur et intérieur, ont en tous cas des valeurs très analogues. Cette conclusion, d'ordre purement expérimental, concorde avec les théories actuelles de la matière.

M. **Julien Costantin** fait hommage à l'Académie d'une brochure intitulée *Le Rôle de* Brongniart, *de* Renault *et de* Van Tieghem *dans la chaire d'Organographie du Muséum.*

COMMISSIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Charles Fabry** et **Ernest Esclangon**, pour les Sciences mathématiques; MM. **Pierre-Augustin Dangeard** et **Félix Mesnil**, pour les Sciences physiques; MM. **Paul Sabatier** et **Pierre Weiss**, Membres non résidants, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président, présentera une liste de candidats à la place de Membre non résidant vacante par le décès de M. *Charles Flahault*.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° E.-F. Gautier. *L'Afrique noire occidentale. Esquisse des cadres géographiques.*

2° *The Eruption of Mt Pelée* (1929-1932), by Frank A. Perret.

3° V. A. Obroutchev. *Géologie de la Sibérie.* Tome I.

4° *A Homenagem do Jardim Botanico do Rio de Janeiro á memoria de de* Eugenio Warming.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur les fractions continues.* Note de M. **Arnaud Denjoy**.

L'étude d'une fonction de variable réelle $\chi(x, \alpha)$ étendant la fonction $?x$ de Minkowski et liée étroitement à la théorie des fractions continues normales m'a conduit à examiner du point de vue inauguré par les travaux de M. E. Borel les propriétés *statistiques* des nombres irrationnels. J'entends par là les propriétés ne souffrant d'exception qu'aux points d'un ensemble de mesure nulle. Après l'achèvement de mes recherches, j'ai constaté que les mêmes sujets avaient fait l'objet de remarquables investigations de MM. R. Kuzmin, P. Lévy, A. Khintchine ([1]). Cependant quelques-uns de mes résultats ou méthodes sont distincts de ceux de ces auteurs, et je désirerais les exposer succinctement.

Soit $x=(0, a_1, a_2, \ldots, a_n, \ldots)$ (a_n entier $\geqq 1$) le développement normal d'un nombre compris entre 0 et 1. Les propriétés asymptotiques de la suite a_m, indépendantes de l'addition à m d'un entier quelconque, sont statistiques dès qu'elles sont vérifiées sur un ensemble de mesure positive.

I. $\varphi(n)$ étant une fonction donnée de l'entier n, M. E. Borel a montré que l'inégalité $a_n > \varphi(n)$ cesse d'être satisfaite pour $n > N(x)$ ou au

---

([1]) R. Kuzmin, *Atti del Congresso Int. Bologne*, 6, 1928, p. 83, avec citation d'une lettre de Gauss à Laplace; P. Lévy, *Bull. Soc. Math. de France*, 57, III-IV, 1929, p. 178; A. Khintchine, *Compositio Mathematica*, 1, III, 1935, p. 361.

contraire est satisfaite pour une infinité de valeurs de n, selon que la série $\Sigma\, 1/\varphi(n)$ converge ou diverge?

Une question se pose qui ne paraît pas avoir été étudiée : Si $\Sigma\, 1/\varphi(n)$ diverge, quelle est la fréquence des indices m tels que l'inégalité $a_m > \varphi(m)$ soit vérifiée?

Soit $\omega(n, n')$ la mesure de l'ensemble des points où pour toute valeur de m vérifiant $n < m < n'$ on a $a_m < \varphi(m)$. $\omega(n, n')$ tend vers 0 quand n croît, n restant fixe. On peut donc déterminer une suite N_r telle que $\Sigma\omega(N_r, N_{r+1})$ converge. Soit N'_r une suite telle que $\Sigma\omega(N'_r, N'_{r+1})$ diverge. Statistiquement, pour $r > r(x)$, *chaque tranche* $N_r \leqq m < N_{r+1}$ *contiendra au moins un indice* m *où* $a_m \geqq \varphi(m)$. Au contraire *il y aura une infinité de tranches* $N'_r \leqq m < N'_{r+1}$ *dont chaque indice* m *vérifiera* $a_m < \varphi(m)$. Par exemple pour $\varphi(n) = n$, $N_r = (r!)^{1+\varepsilon}$, $N'_r = (r!)^{\frac{1-\varepsilon}{2}}$. Généralement si $\varphi(n)$ croît, si $\int^n dn/\varphi(n) = \log\lambda(n)$, $\sigma(n)$ étant la fonction inverse de $\lambda(n)$, statistiquement, *sur toute tranche* $n < m < n\sigma[\lambda(n)\log^\alpha\lambda(n)]$, *on aura au moins un* $a_m > \Phi(m)$, pour $n > N(x)$ ou *une infinité de tranches avec* $a_m < \Phi(m)$, *selon que* $\alpha > 1$ *ou* $2\alpha < 1$. Les deux frontières de α peuvent être confondues en un nombre unique.

On peut répéter le raisonnement. Ayant établi l'existence d'une infinité de tranches $n \leqq m < \psi(n)$, ψ dépendant de φ, et sur lesquelles $a_m < \Phi(m)$, on cherchera des limites à la fréquence de ces tranches, et ainsi indéfiniment.

II. L'ensemble des points $x\,(0 < x < 1)$ où pour au moins q valeurs de m vérifiant $n \leqq m < n'$, on a $a_m > \Phi(m)$ a une mesure très facile à borner, de l'ordre de $\left[\sum_n^{n'} \frac{1}{\varphi(n)}\right]^q$ et dont M. Khintchine a fait l'étude. Mais je n'ai pas vu qu'il ait signalé le résultat suivant, établi en faisant $\Phi(n) = e^k$ pour $1 \leqq n < N_k$, si $N_k = e^k[\theta(k)]^{-1/q}$.

$a_1, a_2, \ldots, a_n$ étant les n premiers quotients incomplets du développement d'un nombre x, rangeons ces quotients *par ordre de grandeur non croissante* : $a_M \geqq a_{M_1} \geqq \ldots \geqq a_{M_{q-1}} \geqq \ldots \geqq a_{M_{n-1}}$. Soit d'autre part $\theta(u)$ *une fonction non décroissante, telle que* $\sum 1/\theta(n)$ *converge* [on suppose également que $\log\theta(n)/\log n$ tend vers zéro]. Alors, *statistiquement*,

$$a_{M_1} < n\sqrt{\log\theta(n)}, \qquad a_{M_{q-1}} < n\log^{\frac{1}{q}}\theta(n)$$

pour $n > n_q(x)$.

Le théorème de M. Borel correspond à $q=1$.

Par exemple *sur une épaisseur pleine* H *et quels que soient* q et $\varepsilon>0$, *on a*, *pour* $n>N(x, q, \varepsilon)$, $a_{M_{q-1}}<n\log^{\frac{1+\varepsilon}{q}} n$.

III. Soient $\sigma_n=\Sigma a_{2m}(0\leqq 2m\leqq n)$, $\sigma'_n=\Sigma a_{2m+1}(1\leqq 2m+1\leqq n)$. Statistiquement le rapport σ_n/σ'_n a pour limites extrêmes d'indétermination 0 et ∞. Il en résulte que la série $\chi(x, \alpha)=\Sigma(-1)^n\alpha^{\sigma_n}(1-\alpha)^{\sigma'_n}$ a son domaine de convergence absolue pour x donné, défini par

$$|\alpha|\leqq 1, \qquad |1-\alpha|\leqq 1, \qquad |\alpha|+|1-\alpha|<2.$$

Signalons combien la *fonction inverse de* $\chi(x, \alpha)$ se présente naturellement. Soit y réel positif. Nous définissons une suite d'entiers $a_0, a_1, \ldots, a_n, \ldots$ positifs sauf a_0 quelconque et de nombres $y_1, y_2, \ldots, y_n, \ldots$ par les conditions

$$\alpha^{a_0+1}<y\leqq\alpha^{a_0} \quad \text{ou} \quad y=\alpha^{a_0}(1-y_1) \quad \text{avec} \quad 0<y_1\leqq 1-\alpha,$$
$$y_1=(1-\alpha)^{a_1}(1-y_2) \quad \text{avec} \quad 0<y_2\leqq\alpha,$$
$$y_2=\alpha^{a_2}(1-y_3) \quad \text{avec} \quad 0<y_3\leqq 1-\alpha, \quad \ldots,$$

Le nombre $x=(a_0, a_1, \ldots)$ est la fonction de y inverse de $\chi(x, \alpha)$.

La fonction $\chi(x, \alpha)$ présente cette propriété qu'une transformation à coefficients entiers $x'=px+p'/qx+q'$ $(pq'-qp'=1)$ entraîne

$$y(x')=Ay+B.$$

Les coefficients A, B ne sont pas les mêmes pour tout l'axe réel, mais seulement sur des intervalles i dont les points séparateurs ξ admettent deux points d'accumulation $-\infty$ et $-q'/q$.

Il est curieux que les ξ forment la suite (supérieure) des réduites de $-q'/q$ dans un développement que j'appelle *canonique* obtenu en admettant les quotients incomplets α_i $(i\geqq 1)$ *nuls* ou sinon égaux à 1. Pour $n\geqq 1$, a_n est remplacé par une tranche $1, 0, 1, \ldots, 0, 1$ de $2a_n-1$ quotients α_i; a_0 l'est par une tranche de $2r+1$ quotients a_0-r, $0, 1, \ldots, 0, 1$ (r positif quelconque). Si tous les α_i ne sont pas nuls à partir d'un certain rang le développement converge toujours. Si u est rationnel, à son développement fini on ajoute une tranche indéfinie $1, 0, 1, \ldots=\infty$. Par là u a deux suites (inférieure ou supérieure) indéfinies de réduites de rangs croissants. Tout nombre a une infinité de réduites de rangs décroissants $(r=1, 2, \ldots)$.

R étant une fraction irréductible médiante de R′ et de R″, avec $-1/0<R'<R<R''$, *la condition nécessaire et suffisante pour que* R *soit une réduite canonique de* x *est que* $R'\leqq x\leqq R''$.

Toutes les réduites intermédiaires normales d'un nombre x figurent parmi ses réduites canoniques. Les développements canoniques jouissent de propriétés remarquables qui seront exposées ailleurs.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les lois stables.* Note de MM. A. Khintchine et Paul Lévy.

On sait le rôle que jouent en calcul des probabilités les lois *stables*, pour lesquelles la *fonction caractéristique* $\varphi(t)$ (valeur probable de e^{itX}, X étant la variable aléatoire étudiée) est définie par

$$(1) \quad \log\varphi(t) = -c\left(1 - i\beta\frac{t}{|t|}\operatorname{tang}\frac{\pi}{2}\alpha\right)|t|^{\alpha} \quad (c > 0, 0 < \alpha \leqq 2, |\beta| \leqq 1).$$

La théorie de ces lois a été exposée d'une manière complète par l'un de nous [1], à cela près que l'impossibilité de $|\beta| > 1$ a été simplement indiquée sans justification suffisante. L'objet de la présente Note est de démontrer cette impossibilité.

Les cas où $\alpha = 1$ ou 2 sont banals.

Cas où $0 < \alpha < 1$ (cette partie de la démonstration est de P. Lévy). — Nous dirons que les valeurs *extrêmes* de X sont a et b si, pour tout ε positif, on a

$$\mathcal{P}\{a + \varepsilon < X\} < \mathcal{P}\{a \leq X\} = 1,$$
$$\mathcal{P}\{X < b - \varepsilon\} < \mathcal{P}\{X \leq b\} = 1.$$

Lemme. — Si X' est une variable aléatoire indépendante de X et dépendant de la même loi, et si c' est une constante positive, les valeurs extrêmes de $X - c'X'$ sont $a - c'b$ et $b - c'a$; elles sont donc toutes les deux finies ou toutes deux infinies.

D'autre part, si X dépend de la loi définie par (1), $X - c'X'$ dépend d'une loi de la même forme, avec le même exposant α, β étant remplacé par un coefficient β' qui varie de β à $-\beta$ quand c' varie de zéro à l'infini.

Si alors on avait $|\beta| > 1$, il existerait une valeur de c' pour laquelle on aurait $\beta' = 1$ (avec $0 < \alpha < 1$); d'après les propriétés connues relatives à ce cas (P. Lévy, *loc. cit.*, p. 261), les valeurs extrêmes de $X - c'X'$ seraient 0 et $+\infty$, ce qui est en contradiction avec le lemme.

---

[1] Paul Lévy, *Calcul des probabilités*, p. 254-263. Si $\alpha = 1$, $\beta \operatorname{tang} \pi\alpha/2$ représente une constante réelle quelconque.

Cas où $1 < \alpha < 2$ (cette partie de la démonstration est de M. A. Khintchine). — Posons, pour $l > 0$,

$$\mathcal{F}(x) = \begin{cases} 0, & \text{si } x \leq l, \\ 1 - \left(\dfrac{l}{x}\right)^{\alpha}, & \text{si } x \geq l; \end{cases}$$

$$\hat{\mathcal{F}}(x) = \frac{1+\beta}{2}\mathcal{F}(x) + \frac{1-\beta}{2}[1 - \mathcal{F}(-x)], \qquad \hat{\varphi}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{itx}\, d\hat{\mathcal{F}}(x).$$

On trouve aisément, pour $t \to 0$,

$$\log \hat{\varphi}(t) = \frac{\alpha\beta l}{\alpha - 1} it + \alpha\,\Gamma(-\alpha)\, l^{\alpha} \cos\frac{\pi}{2}\alpha \left[1 - i\beta\frac{t}{|t|}\operatorname{tang}\frac{\pi}{2}\alpha\right]|t|^{\alpha} + O(t^2);$$

$\varphi(t)$ étant défini par (1), choisissons l de manière qu'on ait

$$\alpha\,\Gamma(-\alpha)\, l^{\alpha} \cos\frac{\pi}{2}\alpha = -c$$

et posons $\alpha\beta l/(\alpha - 1) = \gamma$; on trouve

$$\log\varphi(t) + \gamma it - \log\hat{\varphi}(t) = O(t^2),$$

d'où

(2) $$e^{\gamma it}\varphi(t) - \hat{\varphi}(t) = O(t^2).$$

$\varphi(t)$ étant, par hypothèse, la fonction caractéristique d'une loi de distribution, il en est de même de $e^{\gamma it}\varphi(t)$; soit $\mathcal{F}^{\star}(x)$ la loi correspondante. On a

$$e^{\gamma it}\varphi(t) - \hat{\varphi}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{itx}\, d\left[\mathcal{F}^{\star}(x) - \hat{\mathcal{F}}(x)\right].$$

En appliquant la formule d'inversion ([1]), on obtient pour $x \to \infty$, par un calcul facile en vertu de (2),

(3) $$\int_0^x du \int_0^u \left[\mathcal{F}^{\star}(v) - \hat{\mathcal{F}}(v)\right] dv = \mathcal{K}x + O(\log x) \qquad (\mathcal{K} \text{ constant}).$$

Or, on a

(4) $$\int_0^x du \int_0^u \left[1 - \hat{\mathcal{F}}(v)\right] dv = \mathcal{K}_1 x + \lambda x^{2-\alpha} \qquad (\mathcal{K}_1,\ \lambda \text{ constants}),$$

λ étant positif lorsque $\beta < -1$. D'autre part, $\mathcal{F}^{\star}(x)$ étant une loi de distribution, on trouve d'abord, d'après (3) et (4), que $\int_0^x [1 - \mathcal{F}^{\star}(v)]\, dv$ doit

([1]) *Loc. cit.*, p. 167, formule (23).

être fini, d'où il résulte que

$$(5)\quad \int_0^x du \int_0^u [1-\mathcal{F}^*(v)]\, dv = \mathcal{K}_2 x - p(x) \quad [\mathcal{K}_2 \text{ constant}, \ p(x) > 0, \ p(x) = o(x)].$$

Ensuite, d'après (3), (4) et (5), il vient

$$(\mathcal{K}_1 - \mathcal{K}_2)x + \lambda x^{2-\alpha} + p(x) = \mathcal{K}x + O(\log x),$$

d'où

$$\mathcal{K} = \mathcal{K}_1 - \mathcal{K}_2 \quad \text{et} \quad \lambda x^{2-\alpha} + p(x) = O(\log x),$$

ce qui est impossible, $p(x)$ étant positif. On démontre d'une manière analogue l'impossibilité de $\beta > 1$.

GÉOMÉTRIE. — *Sur la transformation de Bäcklund des surfaces pseudosphériques* (¹). Note de M. **Maurice De Neve**, présentée par M. Élie Cartan.

Soit θ une solution de l'équation

$$(1)\quad \frac{\partial^2 2\theta}{\partial\alpha\,\partial\beta} = \sin 2\theta;$$

il lui correspond une surface pseudosphérique Σ sur laquelle α et β sont les paramètres des asymptotiques. A la solution φ de (1) correspond la surface pseudosphérique Σ_1 qui pourra être déduite de Σ par une transformation B_{k_1} de Bäcklund lorsque les relations

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial(\varphi+\theta)}{\partial\alpha} = k_1 \sin(\varphi-\theta), \\ \dfrac{\partial(\varphi-\theta)}{\partial\beta} = \dfrac{1}{k_1}\sin(\varphi+\theta) \end{cases}$$

sont vérifiées.

φ étant solution de (1), $-\varphi$ est une autre solution, qui définit une surface pseudosphérique Σ_2, susceptible à son tour de se déduire de Σ par une transformation de Bäcklund B_{k_2} lorsque en même temps que (2) existent les relations

$$(3)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial(\varphi-\theta)}{\partial\alpha} = k_2 \sin(\varphi+\theta), \\ \dfrac{\partial(\varphi+\theta)}{\partial\beta} = \dfrac{1}{k_2}\sin(\varphi-\theta). \end{cases}$$

(¹) Les notations sont celles de L. Bianchi (*Lezioni*).

Des égalités (2), (3) on déduit

$$(4) \qquad \frac{\partial\theta}{\partial\alpha} = k_1 k_2 \frac{\partial\theta}{\partial\beta}.$$

Ainsi θ est fonction de l'argument $\beta + k_1 k_2 \alpha$ et Σ est pseudosphérique hélicoïdale.

Il en est de même des surfaces Σ_1, Σ_2 et de la surface Σ' du théorème de permutabilité qui correspond ici à la solution $\theta' = -\theta$ de (1). Si l'on se donne k_1, (4) définit k_2.

Faisons dans les considérations précédentes $k_1 = k_2 = 1$, on aura le théorème suivant :

Pour qu'une surface pseudosphérique Σ *lieu d'un point* M *soit de révolution, il faut et il suffit qu'elle admette deux transformées de Bianchi telles que, si* M_1 *et* M_2 *sont les points des surfaces transformées correspondant à* M, *les droites* MM_1 *et* MM_2 *soient symétriques par rapport aux tangentes principales de* Σ *en* M.

Un cas intéressant est celui où les transformations B_{k_1} et B_{k_2} sont opposées (L. Bianchi).

Dans cette hypothèse on a $k_2 = 1/k_1$, et la relation (4) montre que θ est fonction de l'argument $\beta + \alpha$, ou de u seul, si nous désignons par u, v les paramètres des lignes de courbure de Σ. Par suite, Σ est de révolution ; il en est de même de Σ_1, Σ_2, Σ'.

Bianchi a montré que, dans le cas de deux transformations de Bäcklund opposées, les normales aux surfaces Σ_1, Σ_2 [et Σ, Σ'] se rencontrent en des points équidistants de M_1, M_2 [M, M'].

Cette propriété se retrouve immédiatement dans le cas présent, et en plus les tangentes principales correspondantes de Σ_1, Σ_2 [Σ, Σ'] se coupent également en des points équidistants de M_1, M_2 [M, M'] et situés dans les plans principaux de Σ, Σ' [Σ_1, Σ_2].

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur l'extension à la structure locale des ensembles cartésiens les plus généraux, des théorèmes de M. Denjoy sur les nombres dérivés des fonctions continues.* Note de M. **Frédéric Roger**, transmise par M. Émile Borel.

On connaît les résultats tout à fait remarquables obtenus par M. Arnaud Denjoy sur les nombres dérivés des fonctions continues [1]. Leur extension

[1] A. Denjoy, *Journ. de Math. pures et appl.*, 7e série, 1, 1915, p. 105.

aux courbes de Jordan ([1]) en est un développement naturel, mais il est plus inattendu d'y trouver l'expression d'une *propriété de structure des ensembles cartésiens les plus généraux* ([2]).

Ainsi que je le signalais dans un exposé que j'ai eu l'honneur de faire au Séminaire mathématique de M. Hadamard, le 6 décembre 1935, la portée de ces résultats permet de dépasser les extensions précédemment acquises. Celles portant sur les nombres dérivés extrêmes et dues à Mme G. C. Young pour les fonctions mesurables ([3]), à M. S. Saks pour les fonctions uniformes ([4]) laissaient pendante la question de la *répartition des nombres dérivés moyens*. Il est intéressant de savoir que, *sauf sur un ensemble de mesure nulle, ils forment deux continus* limités aux nombres dérivés extrêmes, exception faite, parmi ceux-ci, des nombres infinis provenant de valeurs de la fonction non infiniment voisines de celle considérée alors que le sont celles de la variable; en sorte que *le théorème de M. Denjoy sur la répartition de la* totalité *des nombres dérivés d'une fonction continue* ([5]) *reste vrai des fonctions quelconques*, même non uniformes. En particulier, le cas de la dérivée unilatérale infinie qui s'est, le premier, prêté aux extensions aux fonctions uniformes par M. S. Banach ([6]), puis aux courbes de Jordan par M. M. S. Saks et A. Zygmund ([7]), *résulte de la mesure nulle du faisceau des* rayons tangents *issus d'un point à un ensemble*, propriété susceptible elle-même de diverses extensions. Voici maintenant un théorème qu'on ne démontrait jusqu'ici que pour les fonctions mesurables et leurs nombres dérivés extrêmes ordinaires ([8]) : *pour une fonction quelconque, quand l'un des quatre nombres dérivés extrêmes (au sens déja précisé) est fini, c'est la dérivée approximative, sauf sur un ensemble de mesure nulle.*

En ce qui concerne les fonctions de plusieurs variables, les résultats de M. U. S. Haslam-Jones relatifs aux fonctions mesurables et aux nombres dérivés dirigés jouant le rôle de nombres dérivés extrêmes ([9]), *s'étendent*

([1]) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2050, et 201, 1935, p. 28.

([2]) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 871.

([3]) Mme G. C. Young, *Proc. London Math. Soc.*, 2e série, 15, 1916, p. 360.

([4]) *Fundamenta Mathematicae*, 5, 1924, p. 98.

([5]) *Mémoire cité*, p. 194.

([6]) *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 457.

([7]) *Fundamenta Mathematicae*, 6, 1924, p. 117.

([8]) Voir S. Saks, *Théorie de l'intégrale* (*Monog. Math.*, 2, Varsovie, 1933, p. 173).

([9]) *Quart. J. Math., Oxford ser.*, 3, 1932, p. 120.

aux fonctions quelconques et à la totalité des positions limites de demi-sécantes. On retrouve immédiatement, sous une forme géométrique plus générale, le critère d'existence de la différentielle totale d'une fonction uniforme qu'obtient cet auteur, par l'intermédiaire des fonctions mesurables, comme généralisation du théorème de MM. Rademacher et Stepanoff (voir Saks, *op. cit.*, p. 238). Enfin, on a *sur la différentielle approximative* un théorème analogue à celui qui porte sur la dérivée approximative. Du reste, *le caractère géométrique des résultats* leur ouvre un champ beaucoup plus vaste que celui des nombres dérivés qui leur a donné naissance ([1]).

On peut pousser plus loin l'étude de la structure locale des ensembles grâce à la notion d'épaisseur en un point ([2]). Qu'un ensemble soit ou non mesurable q-dimensionnellement au sens de M. C. Carathéodory, on sait définir sa mesure extérieure. En un point, centrons une hypersphère et considérons le rapport de la mesure extérieure d'ordre q de la partie d'ensemble ainsi enfermée, à la mesure élémentaire d'une section linéaire centrale à q dimensions. Les limites extrêmes d'indétermination de ce rapport quand le rayon tend vers zéro, seront l'épaisseur (extérieure) inférieure et supérieure d'ordre q. Cela étant, *pour un ordre q donné, les points de tout ensemble où l'épaisseur supérieure est moindre que $1/2^q$ forment un ensemble de mesure nulle; les points hors de l'ensemble où l'épaisseur n'est pas nulle forment un ensemble de mesure* intérieure *nulle :* c'est un théorème fondamental de M. C. Carathéodory qu'en adjoignant à un ensemble ses points d'accumulation, on obtient un ensemble mesurable; *en lui adjoignant seulement ses points d'épaisseur, on obtient encore un ensemble mesurable* (*c'est un ensemble de M. Borel*), *mais dont la mesure reste* égale *à la mesure extérieure de l'ensemble donné;* mesure supposée finie pour l'ordre q envisagé, auquel cas *les points où l'épaisseur supérieure surpasse l'unité forment un ensemble de mesure nulle.*

Considérons maintenant une direction et un demi-cône l'entourant : si l'épaisseur de la partie d'ensemble ainsi enfermée n'est pas nulle, quelque faible que soit l'ouverture du demi-cône, nous dirons que c'est une direction d'épaisseur. *On a, pour les directions d'épaisseur, un théorème tout à fait analogue à celui qui concerne la répartition des positions limites de demi-sécantes.* En particulier, *pour un ensemble plan, sauf sur un ensemble de*

([1]) C'est ainsi que l'on peut préciser beaucoup le résultat métrique principal de la thèse de M. G. Durand (Paris, 1931, p. 75).

([2]) Nous réservons le mot de *densité* au point de vue topologique de Baire.

longueur nulle, ou bien il existe une tangente bilatéralement *approximative, ou bien toutes les directions sont des directions d'épaisseur;* ce qui est à rapprocher des cas Ω et Ω' distingués par M. A. Denjoy relativement aux fonctions continues [1]. Tout cela étend aux ensembles mesurables ou non d'un espace euclidien quelconque, tout en les précisant pour chaque demidroite, les résultats d'une profonde étude de M. S. A. Besicovitch sur les ensembles plans linéairement mesurables [2].

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Existence de certaines dérivées des fonctions de Green; conséquences pour les problèmes du type de Dirichlet.* Note de M. **Georges Giraud**.

Les fonctions introduites par E. E. Levi [3] pour former des solutions fondamentales (dites aussi solutions élémentaires) des équations aux dérivées partielles, du second ordre et du type elliptique, sont susceptibles d'être modifiées sans perdre leurs propriétés essentielles. Pour l'opération

$$\mathcal{F}u = \Sigma_{\alpha,\beta}a_{\alpha,\beta}\frac{\partial^2 u}{\partial x_\alpha\,\partial x_\beta} + \Sigma_\alpha b_\alpha\frac{\partial u}{\partial x_\alpha} + cu \qquad (\alpha, \beta = 1, 2, \ldots, m;\ a_{1,1} > 0),$$

on a choisi, dans diverses publications [4], une fonction $H(X, \Xi)$ de Levi qui dépend analytiquement de X, tant que ce point est distinct de Ξ; en outre H est fonction analytique de Ξ et des fonctions $a_{\alpha,\beta}$ prises en Ξ. En désignant par a une quelconque des fonctions $a_{\alpha,\beta}$, remplaçons-la dans H par

$$a^*(X, \Xi) = \frac{\Gamma(m/2)\mu^3}{4\pi^{m/2}}\int_{XA<X\Xi}^{(m)} a(A)\frac{\overline{XA}^{\mu-m}}{\overline{X\Xi}^{\mu}}\log^2\frac{X\Xi}{XA}\,dV_A \qquad (\mu > 3);$$

en remplaçant ainsi toutes les fonctions $a_{\alpha,\beta}$, la fonction H^* obtenue est encore une fonction de Levi, et elle peut être substituée à H pour former la solution fondamentale principale (*loc. cit.*). Mais H^* peut être dérivé trois fois par rapport aux coordonnées des deux points, et les résultats sont continus tant que ces deux points sont distincts. Ainsi peuvent être formées, dans des cas récemment indiqués [5], certaines dérivées secondes de la solution

---

(1) *Ann. de l'École Norm. sup.*, 3e série, 33, 1916, p. 208, note (1).

(2) *Math. Ann.*, 98, 1928, p. 422.

(3) Eugenio-Elia Levi, *Rend. del Circ. mat. di Palermo*, 24, 1907, p. 275-317.

(4) *Bull. Sciences math.*, 56, 1932, p. 248-272, 281-312, 316-352; *errata*, p. 384.

(5) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 925-928. Prière de s'y reporter pour la suite de la présente Note.

fondamentale principale, alors que l'existence de ces dérivées secondes était voilée quand on partait de la fonction H. Dans les mêmes cas, ces dérivées secondes existent aussi pour les fonctions de Green relatives aux différents types de problèmes de valeurs à la frontière; elles existent aussi pour les problèmes analogues, où les points varient sur une variété close.

Considérons maintenant les fonctions $F(X, \Xi)$ de Green, relatives aux problèmes du type *général* de Dirichlet (*loc. cit.*), en supposant seulement $\omega_0(t) = t^h (0 < h < 1)$. *Quand* Ξ, *distinct de* X, *appartient à la frontière* $\mathcal{S}$, $F(X, \Xi)$ *peut être dérivé par rapport à* Ξ *dans toutes les directions.* Pour l'établir, on applique à une expression particulière de F le procédé qui vient d'être indiqué. Soit $\mathcal{V}$ une variété close à m dimensions, située dans l'espace $(x_1, x_2, \ldots, x_{m+1})$, et symétrique par rapport à la variété $x_{m+1} = 0$; soit $\mathcal{F}$ une opération linéaire du type elliptique, relative aux fonctions d'un point de $\mathcal{V}$; on suppose que l'opération transformée de $\mathcal{F}$ par la symétrie est identique à $\mathcal{F}$, et que la fonction $G(X, \Xi)$ de Green, relative à $\mathcal{F}$ et à la totalité de $\mathcal{V}$, existe. Désignons deux points symétriques par une même lettre, en accentuant celle-ci pour un des points; on a alors $G(X, \Xi) = G(X', \Xi')$. Par suite la fonction de Green, relative aux problèmes de Dirichlet pour $\mathcal{F}$ et pour la région $x_{m+1} > 0$ de $\mathcal{V}$, est $G(X, \Xi) - G(X, \Xi') = F(X, \Xi)$. Or on sait [1] que, au moins pour $c < 0$, nos problèmes de Dirichlet peuvent, par changement de variables, être ramenés à ce cas particulier. La proposition annoncée s'obtient par là. On peut ajouter que si X n'appartient à aucune variété $\mathfrak{M}_n$ de discontinuité, d'indice $n \geqq 2$ (notation de l'avant-dernier travail cité), le résultat de cette dérivation peut encore être dérivé par rapport à toute coordonnée de X, et le résultat est continu par rapport à l'ensemble des deux points, supposés distincts; l'ordre des dérivations est indifférent. Les fonctions obtenues admettent les mêmes sortes de limitations que dans les cas étudiés antérieurement.

En particulier, Ξ appartenant à $\mathcal{S}$, soit Ξ_t le point dont les coordonnées sont $\xi_\alpha - t\Sigma_\beta a_{\alpha,\beta}\varpi_\beta$, où les ϖ_β sont les cosinus directeurs de la normale extérieure. Nous posons, comme dans les cas déjà étudiés,

$$ZF(X, \Xi) = \lim_{t \to 0} \frac{F(X, \Xi) - F(X, \Xi_t)}{t} = -\lim_{t \to 0} \frac{F(X, \Xi_t)}{t}.$$

Soit d'autre part φ une fonction continue aux points de $\mathcal{S} - \Sigma_{n \geqq 2} \mathfrak{M}_n$, et

(1) *Ann. Société polonaise de Math.*, 12, 1933, p. 35-54. Ce travail introduit la symétrie sans mentionner l'espace à $m + 1$ dimensions.

dont le quotient par $-\log r_2 + \Sigma_{n\geq 3} r_n^{2-n}$ tend vers zéro quand ce dénominateur augmente indéfiniment. Le problème de Dirichlet relatif à l'équation $\mathcal{F}u = f$ et aux valeurs φ données sur $\mathcal{S}$ admet comme unique solution la fonction

$$u(X) = -\int_{\mathcal{D}}^{(m)} F(X, A) f(A)\, dV_A - \int_{\mathcal{S}}^{(m-1)} ZF(X, A)\, \varphi(A)\, dS_A \quad (^1).$$

Quand on ne suppose pas l'existence d'une fonction de Green, on peut trouver une fonction χ telle que le problème de Dirichlet relatif à l'opération $\mathcal{F}u - \chi u$ admette une fonction $F(X, \Xi)$ de Green (il suffit de prendre $\chi = c$). Si v est une solution quelconque du problème adjoint homogène, c'est-à-dire une solution de l'équation intégrale de Fredholm

$$v(\Xi) = \int_{\mathcal{D}}^{(m)} v(A)\chi(A) F(A, \Xi)\, dV_A,$$

la fonction Zv existe et est continue sur tout $\mathcal{S}$, et l'on a

$$Zv(\Xi) = \int_{\mathcal{D}}^{(m)} v(A)\chi(A)\, ZF(A, \Xi)\, dV_A.$$

Pour que notre problème de Dirichlet soit compatible, il faut et il suffit que pour toutes ces fonctions on ait

$$\int_{\mathcal{D}}^{(m)} fv\, dV + \int_{\mathcal{S}}^{(m-1)} \varphi\, Zv\, dS = 0.$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équations intégrales étendues.* Note de M. W. STERNBERG, présentée par M. Élie Cartan.

Le sujet de la présente Note est l'équation

$$(1) \qquad \varphi(x) = \lambda \int_a^b \mathcal{K}(x, \xi)\, \varphi(\xi)\, d\xi + p(x)\, \varphi(c) + f(x)$$

et les équations qui lui sont semblables. $\mathcal{K}(x, \xi)$, $p(x)$ et $f(x)$ sont des

---

(1) Le cas où toutes les fonctions $a_{\alpha,\beta}$, b_α, c, f et φ sont continues sans plus, a été étudié par M. JULES SCHAUDER, *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 1366-1368; voir aussi MAURICE GEVREY, *Journal de math*, 9e série, **9**, 1930, p. 1-80 et *Ann. scient. Éc. Norm. sup.*, **52**, 1935, p. 39-108.

fonctions connues, continues pour $a \leqq x \leqq b$, $a \leqq \xi \leqq b$. En outre λ est un paramètre réel ou complexe, c un nombre fixe donné dans l'intervalle $a\ldots b$.

La fonction cherchée est $\varphi(x)$. Nous appelons (1) une équation intégrale *étendue*. Son étude n'est pas essentiellement différente de celle de l'équation que l'on obtient en écrivant, dans (1),

$$\sum_{\nu=1}^{n} p_\nu(x)\,\varphi(c_\nu)$$

au lieu de $p(x)\,\varphi(c)$.

On peut démontrer que les théorèmes de la théorie de Fredholm subsistent avec certaines modifications pour (1). Désignons par (1^+) l'équation homogène $[f(x)\equiv 0]$ qui correspond à (1). On aura les théorèmes suivants :

Si (1^+) *n'a pas de solution*, (1) *a une solution unique. Mais si* (1^+) *a des solutions*, (1) *n'aura en général* [*c'est-à-dire* $f(x)$ *étant arbitraire*] *aucune solution.*

Les valeurs de λ *pour lesquelles* (1^+) *a des solutions sont en général les racines d'une équation transcendante. Mais dans le cas exceptionnel*

$$p(c)=1, \qquad \mathcal{K}(c,\xi)\equiv 0,$$

(1^+) *a des solutions pour toutes valeur de* λ.

Si (1^+) *a exactement* n *solutions linéairement indépendantes*, (1) *a des solutions dans le cas seulement où* $f(x)$ *satisfait à* n *équations de condition données.* Ces conditions sont en général des conditions d'intégrales. Mais dans le cas d'exception mentionné on a aussi d'autres conditions, qui se rapportent à la conduite de $f(x)$ au point c.

Pour la démonstration on peut construire au cas $p(c)\neq 1$ pour $\varphi(x)$ lui-même ou au cas $p(c)=1$ pour une fonction provenant de $\varphi(x)$ à l'aide d'une transformation, une équation de Fredohlm équivalente à (1). Toutefois le cas d'exception doit être traité d'une autre manière. La réduction aux équations de Fredholm se fait par deux méthodes différentes que j'établirai en détail dans un travail ultérieur. La théorie des fonctions fondamentales peut également être établie par nos méthodes pour les équations intégrales étendues. Il s'agit alors de l'équation

$$(2) \qquad \varphi(x)=\lambda\int_a^b \mathcal{K}(x,\xi)\,\varphi(\xi)\,d\xi+\mu \mathrm{K}(x,c)\,\varphi(c);$$

$\mathcal{K}(x,\xi)$ est alors symétrique et μ est une constante. On obtient le résultat suivant :

Les constantes caractéristiques de (2) sont en général celles d'une équation intégrale symétrique ordinaire (non étendue). Mais dans le cas d'exception $\mu\mathcal{K}(c, c) = 1$, elles sont les valeurs singulières d'un noyau non symétrique.

Nos méthodes s'appliquent aussi aux équations intégrales étendues de plusieurs variables, par exemple

$$(3) \qquad \varphi(\mathrm{P}) = \lambda \iint_{\mathrm{T}} \mathcal{K}(\mathrm{P}, \mathrm{Q})\, \varphi(\mathrm{Q})\, d\tau + \int_{\mathrm{C}} \mathcal{M}(\mathrm{P}, s)\, \varphi(s)\, ds + f(\mathfrak{X}),$$

où T est un domaine plan, C une courbe située entièrement dans T, P et Q des points de T et s un point de C.

On peut enfin développer la théorie des équations contenant des intégrales de Stieltjes

$$(4) \qquad \varphi(x) = \lambda \int_a^b \mathcal{K}(x, \xi)\, \varphi(\xi)\, dw + f(x),$$

où w est une fonction monotone croissante de ξ, car l'intégrale de Stieltjes a toutes les propriétés des intégrales ordinaires dont on se sert dans la théorie des équations intégrales. Si la fonction $w(\xi)$ n'a qu'un nombre fini de discontinuités (sauts) c_ν avec les hauteurs de saut μ_ν, $(\nu = 1, 2, \ldots, n)$, sa dérivée étant égale à 1 dans tous les intervalles intermédiaires, l'équation (4) aura la forme

$$(5) \qquad \varphi(x) = \lambda \int_a^b \mathcal{K}(x, \xi)\, \varphi(\xi)\, d\xi + \lambda \sum_{\nu=1}^{n} \mu_\nu \mathcal{K}(x, c_\nu)\, \varphi(c_\nu) + f(x).$$

Cette équation a déjà été traitée par M. A. Kneser [1], avec la collaboration de M. E. Schmidt, mais il semble que les deux savants n'ont pas remarqué qu'il s'agit ici des intégrales de Stieltjes.

---

[1] *Rend. di Pal.*, 37, 1914, p. 169-197.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la structure des potentiels qui conduisent à des configurations hydrodynamiques stables.* Note (1) de M. **Henri Poncin**, présentée par M. Henri Villat

Nous avons indiqué (2) les principes de l'étude de certaines configurations avec surfaces de discontinuités relativement aux densités. Le problème de la détermination des potentiels de stabilité se pose ensuite de façon naturelle.

Considérons tout d'abord une section plane L_0 de la surface de discontinuité L dans sa position initiale à l'instant t_0. Dans l'intervalle de temps (t_0, t_1) cette section décrit une surface tubulaire Σ_0. Dans les mêmes conditions, une autre section plane L_h décrit la surface tubulaire Σ_h. Les surfaces Σ ainsi définies remplissent un certain volume V à l'intérieur duquel on peut définir un ensemble de points E tel que chaque point de cet ensemble soit atteint par la surface L en deux instants distincts. Si t désigne l'instant d'un passage de la surface au point $P[X_1, X_2, X_3]$ de l'ensemble E et si u désigne le paramètre qui définit la position sur L du point qui coïncide avec P à cet instant, on peut écrire

$$X_1(P) = \pi_1(u, t), \tag{1}$$

$$X_2(P) = \pi_2(u, t). \tag{2}$$

Les fonctions π_1 et π_2 sont des fonctions que je n'explicite pas ici pour éviter des longueurs d'écriture, mais elles s'expriment de façon simple au moyen des éléments du mouvement T_1/T_0 et de la fonction analytique $H(u)$. Par inversion des formules (1) et (2) nous obtenons les relations

$$u = \pi_{(-1)}[X_1(P), X_2(P)], \tag{3}$$

$$t = \pi_{(-2)}[X_1(P), X_2(P)]. \tag{4}$$

Les équations qui expriment la continuité de la pression au passage à travers L montrent d'autre part que, pour les points de l'ensemble E précédemment défini, le champ de vecteurs qui dérive du potentiel U est uniforme en projection sur l'axe X_3. On peut donc mettre l'expression de ce potentiel sous la forme

$$U(X_1, X_2, X_3, t) = \gamma X_3 + \sum_{i=1}^{i=6} h_i[\pi_{(-1)}(X_1, X_2)\, g_i[\pi_{(-2)}(X_1 X_2)], \tag{5}$$

(1) Séance du 27 janvier 1936.

(2) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1753 et 200, 1935, p. 525.

les fonctions h_i et g_i étant les fonctions analytiques que nous avons rencontrées déjà ([1]).

Pour préciser la structure des potentiels ainsi déterminés nous sommes conduit à distinguer les cas suivants :

Premier cas : aucune des fonctions g_5, g_6, h_6 n'est identiquement nulle. — On définit dans ce cas la fonction $U_{12}(z)$ [cf. ([1])] au moyen de la relation

$$(6) \qquad U_{12}(z) = i\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1} h_5 \{ G_{-1}[z + \zeta(z)] \}$$

et l'on connaît par suite ses points singuliers. Une construction simple effectuée à partir de l'ensemble de singularité permet de définir une certaine région R dont l'image R_1 dans le plan complexe u est en partie limitée par le segment $(-1, +1)$ et qui possède la propriété suivante : si M_1 est un point de R_1 et si m_1 est la projection de ce point sur l'axe réel du plan u; la fonction U_{12} est holomorphe à l'intérieur du cercle de centre m_1 et de rayon $m_1 M_1$, et l'image S_0 de la section L_0 est intérieure à la région R_1. On en déduit les conditions aux limites relatives à L_0 et aux fonctions U_{11} et U_{12} sous la forme

$$(7) \qquad F(u_1, u_2) = 0,$$

$$(8) \qquad G(u_1, u_2) = 0, \qquad u_1 + i u_2 = u.$$

F et G s'expriment au moyen des fonctions h_5 et h_6 et le Jacobien $D(F, G)/D(u_1 u_2)$ doit être nul [condition (9)]. En écrivant cette dernière condition on obtient une relation entre les fonctions h_5 et h_6. Une d'entre elles peut être prise de façon arbitraire, l'autre s'en déduit au moyen de la relation ainsi trouvée. Les fonctions h_5 et h_6 étant ainsi choisies, les autres fonctions h s'en déduisent par le système différentiel indiqué dans une Note précédente (*loc. cit.*). Cette seconde partie du calcul est, dans tous les cas, susceptible d'une résolution effective. Le seul point délicat est la recherche de la liaison entre les fonctions h_5 et h_6. Théoriquement l'existence des solutions de l'équation aux différences, à laquelle on peut ramener la condition (9), résulte des considérations précédentes. Mais la détermination effective des fonctions qui correspondent à des données précises peut être plus délicate. Elle est effectuée de façon rigoureuse toutes les fois que l'on connaît les fonctions qui réalisent la représentation conforme du domaine D_2 sur un anneau circulaire, et de façon approchée lorsque le

([1]) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1753.

domaine D_2 est constitué par une bande assez mince. C'est le cas de certaines rotations rapides. La convergence des développements ayant été démontrée on peut alors limiter ces développements à leur premier terme et ramener le problème aux quadratures. Les potentiels qui correspondent à ce premier cas sont des potentiels multiformes.

Deuxième cas : la fonction g_6 est identiquement nulle. — On démontre que cette condition est une condition nécessaire et suffisante pour l'existence de potentiels uniformes. Les calculs doivent alors être conduits de façon différente. La relation (7) subsiste mais la relation (8) est remplacée par une équation que l'on obtient à partir de l'équation (11) du système différentiel fondamental (¹).

Troisième cas : la fonction g_4 est identiquement nulle (cas des rotations uniformes). — Des considérations analogues aux précédentes peuvent être développées à partir des équations (8) et (10) du sytème différentiel.

En résumé, les potentiels de stabilité sont caractérisés par six fonctions dont deux sont liées aux éléments géométriques des surfaces limites et quatre aux éléments cinématiques du déplacement de ces surfaces.

Ces potentiels sont ainsi définis pour les points de l'ensemble E mais dans des cas précis, prolongeables hors de E.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Propriétés du spin d'un système de corpuscules.* Note de M. **Jean-Louis Destouches**, présentée par M. Louis de Broglie.

Si de grandes difficultés s'opposent à l'élaboration de la Mécanique ondulatoire relativiste des systèmes, on peut néanmoins en étudier certaines propriétés, parmi lesquelles celles du spin.

1. Soit un système de n corpuscules, qui individuellement obéissent à une équation du type Dirac, les opérateurs α étant ou non des α de Dirac (par exemple des A de Louis de Broglie).

En l'absence d'interaction, l'hamiltonien du système s'obtient en faisant la somme des hamiltoniens des différents corpuscules, et la fonction d'ondes Ψ du système est le produit indiciel des fonctions d'ondes des différents corpuscules.

Nous pouvons introduire le centre de gravité dont les coordonnées X, Y, Z sont définies par $\Sigma m_i \overrightarrow{OG} = \Sigma m_i \overrightarrow{OM_i}$.

(¹) *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 525.

Effectuons le changement de paramètre qui consiste à prendre au lieu des variables x_i, y_i, z_i les variables X, Y, Z et les coordonnées relatives

$$\xi_i = x_i - X, \qquad \eta_i = y_i - Y, \qquad \zeta_i = z_i - Z.$$

Il est facile de vérifier que le théorème de König sur la force vive est satisfait de lui-même sans conditions supplémentaires, au contraire du cas de la Mécanique ondulatoire simple (¹).

On a, en effet,

$$2\mathbf{T} = \Sigma_i \vec{\mathbf{v}}^{(i)} \vec{\mathbf{p}}^{(i)} = \vec{\mathbf{V}}.\vec{\mathbf{P}} + \Sigma \vec{\mathbf{v}}_r^{(i)} \vec{\boldsymbol{\varpi}}^{(i)}$$

avec

$$\vec{\mathbf{v}}^{(l)} = -c\vec{\mathbf{a}}^{(l)}, \qquad \vec{\mathbf{V}} = \sum \frac{m_l}{\mathfrak{M}} \vec{\mathbf{v}}^{(l)}, \qquad \vec{\mathbf{v}}_r^{(l)} = \vec{\mathbf{v}}^{(l)} - \vec{\mathbf{V}},$$

les opérateurs **a** étant déduits des α par fusion (²). Mais on voit que l'hamiltonien ne se décompose pas en une somme de deux termes indépendants, l'un provenant du centre de gravité et l'autre du mouvement relatif, car **V** et les $\mathbf{v}_r$ sont formés par des α. Cette non séparation doit s'interpréter par la contraction de Lorentz qui entraîne que le mouvement relatif dépend de celui du centre de gravité.

2. Pour les moments cinétiques, le théorème de König est encore vrai : le moment cinétique total est égal au moment cinétique du centre de gravité augmenté du moment cinétique relatif. On constate qu'aucune composante de ces trois moments n'est une intégrale première : elles ne commutent pas avec l'opérateur $\mathbf{H} - (h/2\pi i)\,\partial/\partial t$. Comme en mécanique de Dirac, nous définirons *l'opérateur spin du système* comme l'opérateur possédant les propriétés d'un moment cinétique, qui, ajouté au moment cinétique total, donne une intégrale première. Cet opérateur est unique. On trouve alors que *l'opérateur spin du système est la somme des opérateurs spin des différents corpuscules du système*, le spin d'un corpuscule du système s'obtenant en remplaçant dans son expression les α par les **a** correspondants qu'on forme à partir des α par fusion.

De même, on peut définir un *opérateur spin du centre de gravité* par la condition que les composantes de la somme de cet opérateur et du moment cinétique du centre de gravité, fournissent des intégrales premières, et

(¹) Louis de Broglie et J.-L. Destouches, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 369; J.-L. Destouches, *Bull. Acad. Sc. Bruxelles*, **21**, 1935, p. 708; *Journ. Phys.*, **6**, 1935, p. 329.

(²) J.-L. Destouches, *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 1594; *Journ. Phys.*, **6**, 1935, p. 329.

aussi un *opérateur spin du mouvement relatif* qui sera tel qu'ajouté au moment cinétique relatif on obtienne pour les composantes des intégrales premières. On pourrait s'attendre alors à ce que le spin total soit la somme du spin du centre de gravité et du spin du mouvement relatif. Il n'en est rien, et nous obtenons ce résultat :

Les trois opérateurs, spin total du système, spin du centre de gravité, spin du mouvement relatif, sont identiques.

3. La séparation du mouvement du centre de gravité et du mouvement relatif n'a lieu que si l'un des deux mouvements s'évanouit, c'est-à-dire si le centre de gravité est fixe, ou bien si l'énergie du mouvement relatif est nulle. La séparation est approximativement réalisée si le centre de gravité a un mouvement lent, ou si l'énergie du mouvement relatif est très faible devant l'énergie totale du système. Dans le premier cas, on constate que le centre de gravité se meut suivant les lois de la mécanique ondulatoire simple, il ne possède pas de spin, et le spin du système se porte entièrement sur le mouvement relatif. Dans le second cas où l'énergie du centre de gravité est très grande devant l'énergie du mouvement relatif, le spin se porte tout entier sur le centre de gravité et le mouvement relatif n'en a pas. Ce cas est réalisé avec le photon de Louis de Broglie pour lequel le mouvement relatif a une énergie nulle; seul subsiste le mouvement du centre de gravité et celui-ci porte le spin total. Ainsi *lorsque l'on peut séparer le mouvement relatif de celui du centre de gravité, le spin se porte sur l'un des deux mouvements et l'autre n'en possède pas.*

Dans le cas où les corpuscules du système sont soumis à des interactions, on conservera pour les opérateurs de spin les mêmes définitions, et ils garderont les mêmes propriétés. Ils permettront encore d'obtenir des intégrales premières pour les composantes qui commuteront avec le terme d'interaction de l'hamiltonien lorsqu'on pourra admettre que le mouvement du système est régi par une équation d'ondes avec un certain hamiltonien.

PHOTOMÉTRIE ASTRONOMIQUE. — *Sur la correction des erreurs dues, en photométrie photographique, à l'hétérogénéité du noircissement de la plaque.* Note [1] de M. **Jean Lagrula**, présentée par M. Charles Fabry.

Les mesures de magnitudes sur un cliché stellaire sont toujours faussées par des erreurs très importantes provenant des propriétés de la plaque

---

[1] Séance du 20 janvier 1935.

photographique elle-même. En effet, à un éclairement donné, agissant pendant un temps donné, ne correspond pas le même noircissement en tous les points. G. Eberhard a montré que ce défaut doit être attribué en grande partie au manque d'uniformité de l'épaisseur de la couche d'émulsion. Il s'y ajoute des aggravations dues aux manipulations : action hétérogène du révélateur, séchage irrégulier.

On a souvent tendance à considérer ces erreurs comme irrémédiables. L'objet de cette Note est de montrer qu'on peut les corriger. Le noircissement d'un cliché stellaire, produit par l'éclat intrinsèque du ciel et par le voile chimique, varie d'une façon continue sur toute sa surface, sauf en quelques *points singuliers :* trous clairs, érallures, taches, images d'astres. Soient alors T l'indication photométrique correspondant à une image et t l'indication photométrique correspondant au noircissement de la plaque au voisinage de cette image. C'est la continuité qui donne un sens à t. Il s'agit de rechercher s'il existe une corrélation entre les variations de t et celles de T, ces dernières étant justement les erreurs envisagées. On dispose pour cela de deux méthodes.

1° On peut déterminer, par des expériences systématiques, comment les écarts observés dépendent de l'éclairage, c'est-à-dire du produit éclairement $\times$ temps de pose, et du développement. Par exemple on forme, autour d'un point A_1 de la plaque, des petites plages très rapprochées, correspondant à une série d'éclairages gradués ; on opère de même autour de points A_2, A_3, ... avec la même série d'éclairages; on est ainsi en mesure de comparer des écarts portant sur les différentes régions de la courbe de noircissement, de se rendre compte en particulier si le défaut affecte seulement les faibles opacités, au voisinage du seuil, ou si la courbe entière subit, d'un point à un autre de la plaque des décalages et même des déformations.

Cette façon de procéder est des plus instructives, comme le prouvent les travaux de G. Eberhard. Mais, outre que le problème est très complexe et incomplètement résolu, les résultats ainsi obtenus sont d'une application très difficile dans le cas d'images stellaires : excepté les plages pupillaires dont la densité est constante sur la presque totalité de leur surface, les images étudiées dépendent, à cause de l'irradiation, de toute une gamme de noircissements; de plus l'importance de la surface éclairée sur la plaque, lors de la mesure photométrique, doit entrer en ligne de compte.

2° Procédons par expérimentation directe sur les clichés mesurés. A l'indication T il s'agit de substituer une certaine fonction $f(T, t)$, dont la détermination théorique relève des considérations précédentes, mais est

d'une complication prohibitive. Adoptons la représentation empirique

$$f(\mathrm{T}, t) = \frac{\mathrm{T}}{t^\alpha}$$

avec

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1\left(\frac{\mathrm{T}}{t} - 1\right).$$

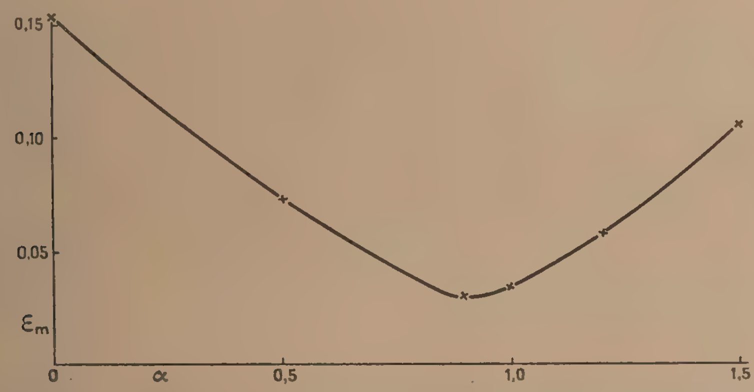
Soit t_0 la valeur moyenne des t, à laquelle nous réduisons les mesures; pour une image déterminée

$$t = t_0 + \Delta t = t_0(1 + \varepsilon).$$

Si ε reste inférieur à 0,1, on peut se borner au premier ordre

$$\frac{\mathrm{T}}{t^\alpha} = \frac{\mathrm{T}}{t_0^\alpha}(1 - \alpha\varepsilon).$$

L'erreur relative sur la mesure T s'obtient et multipliant par α l'écart relatif ε de t par rapport à t_0. Si ε dépasse 0,1, ce qui n'est pas très rare, il faut faire le calcul complet, rapide en logarithmes.



Erreur moyenne ε_m en fonction de α. Les croix correspondent aux valeurs de α pour lesquelles les calculs ont été effectués.

La valeur de α dépendra évidemment de la nature des images (focales, extra-focales, etc.) et de la surface éclairée lors de la mesure. Elle dépendra aussi, sur un cliché, de la magnitude, de sorte qu'on doit attribuer à chaque image un α particulier. Mais, dans la pratique, lorsqu'on emploie en série une méthode déterminée, par exemple pour suivre une étoile variable, on ne s'écarte guère des conditions propres à assurer la meilleure sensibilité. On peut adopter pour α une valeur moyenne.

L'efficacité de ce mode de correction est démontrée par la courbe ci-contre. Elle représente, en fonction du paramètre α, l'erreur moyenne de 50 clichés relatifs à une étoile variable. Il s'agissait de la méthode extra-focale assez rudimentaire, avec comme condition très défavorable des étoiles de référence au bord des plaques. On voit que la courbe admet un minimum très net vers $\alpha = 0,90$, et l'erreur moyenne tombe à 0,03 magnitude. On gagnerait encore à prendre

$$\alpha = 1,05 - 0,05\frac{T}{t} = 1,00 + 0,05\left(1 - \frac{T}{t}\right).$$

Mais les erreurs sont du même ordre que la précision des mesures; par des considérations élémentaires de continuité, on trouve bien $\alpha_0 = 1$.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Observations des protubérances solaires faites au Pic du Midi en* 1935. Note de M. **Bernard Lyot**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Le coronographe utilisé pour ces observations est pourvu d'une lentille simple de 20^{cm} de diamètre et de 4^{m} de foyer, taillée par le Laboratoire d'Optique de l'Observatoire de Paris, dans un disque de borosilicate Parra-Mantois, spécialement sélectionné. Il donne des images achromatiques d'une grande finesse et il élimine la lumière diffusée plus complètement que les précédents. Son porte-oculaire, monté sur une rotule, peut être orienté à volonté pour amener au centre du champ, sans dépointer l'instrument, une région quelconque de la couronne.

Étude des protubérances au moyen de filtres colorés. — Quatre filtres ont été utilisés :

Le premier est constitué par un verre rouge foncé de Schott, RG 2, de 5^{mm} d'épaisseur et une dissolution aqueuse saturée de nitrate de néodyme de 50^{mm} d'épaisseur; il laisse passer la radiation $H\alpha$ avec une transparence de 50 pour 100, au centre d'une bande dont la largeur équivalente est 140 Å.

Le deuxième est constitué par une gélatine fortement chargée d'orangé naphtol. Il donne des images de protubérances formées principalement avec les radiations $H\alpha$ et D_3.

Le troisième filtre est obtenu en ajoutant au deuxième un verre de Schott VG 3, de 1^{mm} d'épaisseur et 5^{mm} d'une dissolution aqueuse saturée de sulfate de cuivre. Il laisse passer la raie D_3 avec une transparence de 12 pour 100 au centre d'une bande dont la largeur équivalente est 310 Å.

Le quatrième est constitué par un verre de Schott rouge clair R G I, de 2^{mm} d'épaisseur et une solution aqueuse saturée de chlorure d'erbium de 100^{mm} d'épaisseur. Il supprime les radiations $H\alpha$ et D_3, par contre il transmet les radiations du spectre continu entre 5950 et 6400 Å et au delà de 6700 Å.

Lorsque le ciel était très pur, les protubérances étaient visibles avec les quatre filtres; elles présentaient les mêmes détails avec des contrastes différents :

Les régions denses, presque uniformes avec l'hydrogène, montraient, dans le cas de l'hélium, leurs détails avec plus de contrastes. Les filaments ténus qui se détachaient vigoureusement sur le ciel, avec l'hydrogène, étaient au contraire plus faibles avec l'hélium. A travers le filtre orangé, les parties faibles apparaissaient en rouge tandis que les régions plus denses étaient sillonnées par des filaments jaunes. Ces différences d'aspect paraissent dues simplement au fait que la radiation $H\alpha$ est fortement absorbée par les parties les plus denses tandis que la radiation D_3, pour laquelle l'absorption est insensible, change d'intensité, d'un point à l'autre, proportionnellement à l'épaisseur de la vapeur.

Les images fournies par le spectre continu étaient affaiblies par une lumière diffuse intense mais elles reproduisaient cependant tous les détails que l'on voyait avec l'hélium. Le spectre continu est donc émis par tous les points des protubérances et non pas par des amas de particules localisés ainsi qu'on l'admettait primitivement.

Ces observations, effectuées visuellement, ont été confirmées en comparant de nombreux clichés obtenus sucessivement, à de courts intervalles, avec $H\alpha$, avec D_3 et avec le spectre continu.

Des mesures de polarisation ont été effectuées également avec ces trois radiations, sur huit protubérances de latitudes comprises entre 41° et 62°.

Les radiations brillantes ont donné des résultats analogues à ceux que j'avais obtenus précédemment à Meudon avec $H\alpha$ (¹).

Leurs plans de polarisation étaient déviés vers le Nord pour les protubérances boréales, vers le Sud pour les australes. Les déviations étaient comprises entre 11° et 30° pour $H\alpha$ et entre 22° et 44° pour D_3. Les proportions de lumière polarisée variaient de 8 à 10 millièmes pour $H\alpha$ et de 9 à 15 millièmes pour D_3.

Le spectre continu a donné des résultats complètement différents : il présentait un plan de polarisation toujours radial comme celui de la cou-

(¹) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 249.

ronne et des proportions de lumière polarisée très fortes. Celles-ci variaient de 55 à 83 millièmes et s'élevaient à 150 millièmes environ lorsqu'on tenait compte de la lumière solaire diffusée qui n'est pas polarisée.

D'après ces résultats, le spectre continu des protubérances paraît avoir la même origine que celui de la couronne : les gaz des protubérances, fortement ionisés, doivent contenir un grand nombre d'électrons libres; le spectre continu serait la lumière solaire diffusée par ces électrons.

S'il en est ainsi, ce spectre doit, comme celui de la couronne, ne pas contenir les raies solaires et la répartition de son énergie en fonction de la longueur d'onde doit être identique à celle du spectre solaire. Il serait intéressant de vérifier ces deux conséquences aux éclipses prochaines.

Mouvements des protubérances. — Les changements de forme des protubérances sont généralement lents et difficiles à suivre directement à l'oculaire. Il est préférable de les étudier au moyen de films cinématographiques accélérés.

Nous avons obtenu, M. J. Devaux et moi, un premier film de ce genre, le 11 septembre 1935, sur une protubérance située à l'Est. Il comporte 280 clichés enregistrés sur film de 35^{mm} entre 10^{h} et $12^{h}20$, à raison de 2 par minute avec des temps de poses de 1/10 de seconde. L'image solaire, agrandie par un oculaire, mesure 60^{mm} sur le film. L'agitation atmosphérique était assez forte cependant, grâce à la brièveté des temps de poses, quelques-uns des clichés sont très fins et séparent des détails distants de $2'',5$.

Le film, projeté à raison de 16 images par seconde, révèle des mouvements curieux, en particulier le long d'une branche de $4'$ de long qui s'échappe de la protubérance vers le Sud. Cette branche, immobile dans son ensemble, contient une série de nuages qui se déplacent rapidement vers le Sud. De ces nuages s'échappent de petites masses brillantes qui tombent sur le Soleil avec des vitesses inégales tout en participant à la dérive des nuages dont elles sont issues.

Cette méthode, appliquée à de nombreuses protubérances, aidera sans doute à déterminer la nature de ces curieuses formations.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *La découverte des phases de Mercure.* Note (¹) de M. **Pierre Humbert**, présentée par M. Henri Villat.

Beaucoup plus difficiles à voir que celles de Vénus, les phases de Mercure, bien que prévues par Galilée et par les autres disciples de Copernic, n'ont été observées qu'assez longtemps après l'invention des lunettes. On attribue généralement leur découverte à Hevelius, qui dit en effet les avoir vues plusieurs fois, à une date qu'il ne précise pas, mais qui ne saurait être antérieure à 1630, époque où il fit sa première observation astronomique, et très probablement même à 1639, car il n'a possédé qu'à cette date de bons instruments. Peut-être alors faudrait-il donner la priorité au P. Zuppi qui, d'après Riccioli, observa les phases de Mercure en 1639, dans un télescope construit par Fontana. Fontana lui-même prétendit les avoir vues antérieurement, mais, comme le remarque Pingré, on ne doit pas ajouter foi aux dires de cet astronome, qui a visiblement antidaté beaucoup de ses observations (publiées seulement en 1646).

En réalité, il est possible que cette découverte ait été faite bien plus tôt. On lit en effet dans une lettre de Peiresc à Gassendi (²), datée du 14 décembre 1633, le passage suivant, qui semble avoir échappé jusqu'ici aux historiens de l'astronomie :

« *Nous vismes hier icy* [à Aix-en-Provence] *un gentilhomme du diocese de Tournay nommé de Stienne fort gentil et curieux, qui a esté disciple et a eu des grandes habitudes avec le feu P. Malapertius avec qui il avoit souvent passé des journées entieres à observer les macules solaires. Il m'a asseuré qu'entr'aultres belles observations ce bon Père luy avoit faict voir dans ses lunettes Mercure cornu, aussy bien que Venus, non obstant le voisinage plus grand du Soleil.* »

Le P. Charles Malapert étant mort le 5 novembre 1630, sa priorité serait manifeste. Il ne faudrait d'ailleurs pas s'étonner que cette observation soit restée inédite. Malapert n'a presque rien publié de son vivant sur l'astronomie : son ouvrage capital, *Austriaca Sidera*, sur les taches solaires, n'a vu le jour qu'en 1633, et ne contient qu'une partie de ses importantes observations : ses éditeurs n'avaient sans doute pas retrouvé tous ses manuscrits. Quant à l'observation de Mercure, il est probable que, comme

(¹) Séance du 27 janvier 1936.

(²) *Lettres de Peiresc*, publiées par Tamizey de Larroque, 4, 1893, p. 388, Paris (*Documents inédits sur l'Histoire de France*).

toutes celles des taches solaires, elle a été faite au collège des Jésuites de Douai, où Malapert enseigna jusqu'en 1629.

Si donc l'on peut ajouter foi au texte de Peiresc, c'est Malapert qui, dix ans au moins avant Hevelius ou Zuppi, aurait découvert les phases de Mercure.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les équations de mouvement de l'électrodynamique nouvelle.* Note [1] de M. **Z. Chraplywy**, présentée par M. Louis de Broglie.

Envisageons les équations suivantes de l'électrodynamique nouvelle [2]:

$$\operatorname{rot}\vec{\mathcal{E}} + \frac{\partial \vec{\mathcal{B}}}{\partial t} = 0, \qquad \operatorname{div}\vec{\mathcal{B}} = 0,$$

$$\operatorname{rot}\vec{\mathcal{H}} - \frac{\partial \vec{\mathcal{D}}}{\partial t} = 0, \qquad \operatorname{div}\vec{\mathcal{D}} = 0$$

(le champ électromagnétique étant mesuré à l'aide des unités naturelles). Dans ces équations, on peut regarder comme fonctions indépendantes les vecteurs $\vec{\mathcal{D}}$, $\vec{\mathcal{H}}$ ou bien les vecteurs $\vec{\mathcal{B}}$, $\vec{\mathcal{E}}$. Les fonctions indépendantes une fois choisies, nous pouvons définir les autres en nous servant de la fonction de Lagrange

$$L = L(F, G^2), \qquad F = \vec{\mathcal{B}}^2 - \vec{\mathcal{E}}^2, \qquad G = (\vec{\mathcal{B}}.\vec{\mathcal{E}})$$

ou bien de celle d'Hamilton

$$H = H(H, Q^2), \qquad P = \vec{\mathcal{D}}^2 - \vec{\mathcal{H}}^2, \qquad Q = (\vec{\mathcal{D}}.\vec{\mathcal{H}}).$$

Nous avons, en effet,

$$\vec{\mathcal{H}} = \frac{\partial L}{\partial \vec{\mathcal{B}}}, \qquad \vec{\mathcal{D}} = -\frac{\partial L}{\partial \vec{\mathcal{E}}},$$

$$\vec{\mathcal{B}} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{\mathcal{H}}}, \qquad \vec{\mathcal{E}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{\mathcal{D}}}.$$

Nous allons voir jusqu'à quel point on peut regarder l'équation du mouve-

---

(1) Séance du 27 janvier 1936.

(2) Born, *Proc. Roy. Soc.*, A, **143**, 1934, p. 410; Born-Infeld, *Proc. Roy. Soc.*, A, **144**, 1934, p. 425, **147**, 1934, p. 522.

ment de l'électron de Lorentz comme une conséquence de nos équations. La méthode appliquée est bien simple et, par contraste aux autres méthodes connues ([1]), elle ne nous oblige d'admettre aucune hypothèse sur la forme des fonctions L, H.

Réservant l'étude des détails à une publication spéciale, nous nous bornons ici à l'esquisse des idées fondamentales.

Nous admettrons les conditions initiales suivantes :

$$\vec{\mathcal{H}}_0 = 0, \quad \vec{\mathcal{D}}_0 = \frac{e}{r^3}\vec{r} + \vec{Z}$$

qui caractérisent le mouvement d'un électron dans un champ homogène électrique $\vec{Z}$. Nous développons nos fonctions en séries potentielles par rapport au temps (par exemple $\vec{\mathcal{D}} = \vec{D}_0 + \vec{\mathcal{D}}_1 t + \vec{D}_2 t^2 + \ldots$) et nous calculons les membres de ces séries d'après les équations du champ.

Dénotons par U la densité de l'énergie

$$U = H + (\vec{\mathcal{D}}.\vec{\mathcal{H}})$$

et calculons l'accélération du centre de masse

$$m\ddot{\vec{z}} = \frac{d^2}{dt^2}\int \vec{z}\,U\,dv.$$

On trouve que

$$m\ddot{\vec{z}} = \int \vec{Z}\,\rho\,dv \quad \text{pour } t = 0,$$

ici ρ est la densité libre de la charge électrique ($4\pi\rho = \operatorname{div}\vec{\mathcal{E}}$), m la masse de l'électron, z le vecteur des coordonnées du centre de masse. Cette étude a été nécessaire à cause d'un résultat de M. Infeld ([2]), qui a introduit une nouvelle fonction d'action, autre que celle de M. Born et de MM. Born-Infeld.

([1]) Born-Infeld, *Proc. Roy. Soc.*, A, **144**, 1934, p. 445; Frenkel, *Proc. Roy. Soc.*, A, **146**, 1934, p. 930; Feenberg, *Phys. Rev.*, **47**, 1935, p. 148.

([2]) *The new action function and the unitarian field theory, Camb. Phil. Soc.* (en cours de publication).

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Interactions moléculaires et structure des liquides.* Note de MM. **Pierre Girard** et **Paul Abadie**, présentée par M. Jean Perrin.

Soient un milieu constitué par des dipoles d'une certaine sorte et c leur concentration dans un diluant non polaire. Pour chaque valeur de c on peut, à partir des courbes de dispersion dans le Hertzien, évaluer une grandeur proportionnelle au temps de relaxation τ de ces dipoles indépendamment de la viscosité et de la température ([1]). Les courbes : temps de relaxation-concentration obtenues pour différentes sortes de dipoles, passent par un maximum; elles montrent quel détecteur sensible des interactions moléculaires est le temps de relaxation. D'autre part nous avons indiqué que, dans les liquides purs, les τ très petits de certains dipoles (eau, polylacool) ne pouvaient s'expliquer qu'en supposant que ces dipoles occupaient dans l'espace des positions moyennes. Le champ oscillant les en écarte, des forces élastiques les y ramènent quand ce champ tombe à o. Ainsi s'introduisait l'hypothèse d'une structure quasi cristalline des liquides; l'anisotropie étant limitée à des groupements moléculaires de distribution isotrope ([2]).

De façon indépendante à partir des données de l'optique (diffraction de rayons X, effet Raman) M. Debye ([2]) était de son côté conduit à envisager la rotation de molécules dans un liquide pur comme une oscillation de rotation autour d'un axe dont l'orientation varie lentement. La polarisation d'un dipole de moment μ ne serait plus comme dans le cas d'une molécule libre $\mu^2/3KT$, mais $\mu^2/3KT\ R(y)$, où $R(y)$ est un facteur de réduction. Dans un milieu dilué on voit que la courbe polarisation-concentration cessant d'être une droite horizontale tombera pour une concentration à laquelle correspondra une valeur de $R(y) < 1$. Rapprochant ces données nous avons envisagé les maxima de nos courbes de temps de relaxation comme correspondant, à partir d'une distance suffisamment petite des dipoles, au passage d'un état gazeux à un état semi-cristallin. S'il en est ainsi les maxima de nos courbes doivent correspondre aux valeurs de c pour lesquelles les courbes polarisation-concentration commencent à tomber. C'est ce que l'expérience vérifie. Nous reproduisons seulement ici

(1) P. Girard et P. Abadie, *Journ. Phys. et Rad.*, 6, 1935, p. 295.

(2) *Physik. Zeitsc.*, 3, 1935, p. 100

les courbes relatives à l'eau dans le dioxane et à la dichlorhydrine dans le benzène.

En haut sont les courbes de variation de (τ), en fonction de la concentration ; en bas les courbes de variation de la polarisation. L'alcool propylique et le méthylheptanone dans le benzène nous ont donné également de bonnes concordances.

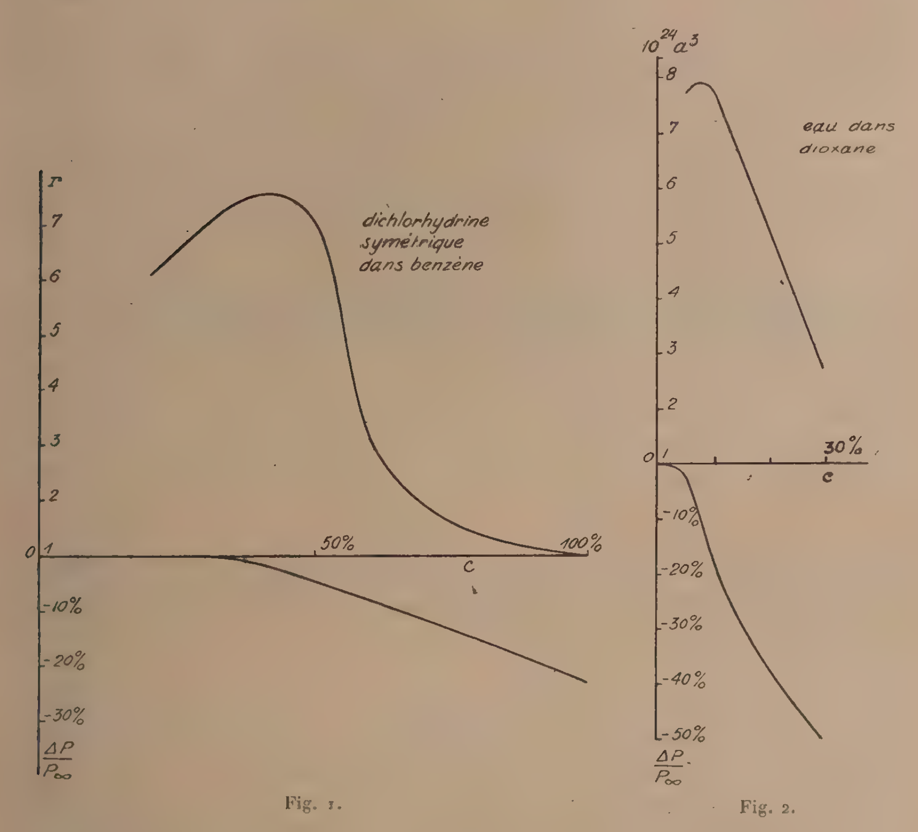


Fig. 1.

Fig. 2.

Précisant davantage, on peut penser qu'au maximum des courbes : temps de relaxation-concentration, l'état semi-cristallin apparaît quand le rapport de l'énergie électrostatique d'interaction (effet de cohésion) à l'énergie d'agitation thermique (effet de dispersion) atteint une valeur déterminée. Or on sait en effet que Martin (¹) est parvenu, en évaluant la variation

(¹) *Trans. of Farad. Soc.*, **30**, 1934, p. 759.

d'énergie électrostatique d'un dipôle passant d'un milieu de p. i. s. D_0 (solvant non polaire) à un milieu de p. i. s. D (solution) à une expression approchée de l'énergie électrostatique d'interaction de deux dipôles (Martin, Bell) de la forme

$$\Delta w = \frac{\mu^2}{d^3}\left(\frac{D-1}{2D+1} - \frac{D_0-1}{2D_0+1}\right),$$

d diamètre de la molécule, μ son moment électrique.

Cette relation suppose dans le milieu une distribution isotrope autour du dipôle. Si nous l'appliquons au voisinage des maxima de nos courbes temps de relaxation-concentration, on trouve, pour des molécules très différentes par leur moment et leur volume (alcool, méthylheptanone, citral, dichlorhydrine), une valeur de Δw qui diffère peu de 3.10^{-15} erg. Pour l'eau cette valeur est nettement supérieure. Si l'on étendait aux liquides purs l'application de la formule on trouverait pour l'eau une énergie d'interaction égale à l'énergie d'agitation moléculaire (4.10^{-14} erg). Pour les autres molécules cette énergie d'interaction est inférieure à l'énergie d'agitation. A la température ordinaire il est donc probable que l'*état semi-cristallin de l'eau liquide est déjà très caractérisé*. En somme à partir des interactions moléculaires on parvient à une représentation de la structure des liquides qui recoupe et complète les données de l'optique.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la structure de l'étincelle éclatant à la surface d'une solution*. Note [1] de M. **Pierre Jolibois**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

On sait depuis longtemps que, pour obtenir un spectre des éléments contenus dans une solution, il faut faire éclater à la surface du liquide une étincelle électrique en reliant la solution au pôle positif [2].

A la suite des électrolyses que j'ai réalisées par l'intermédiaire d'étincelles à la surface des solutions, j'ai cru utile d'étudier au moyen du spectroscope la structure de l'étincelle obtenue dans ces conditions.

Si l'on relie la solution au pôle négatif d'un circuit à haute tension, il se produit une étincelle entre la surface du liquide et une électrode de platine: l'électrode est portée à une très haute température qui dépend de l'inten-

---

(1) Séance du 27 janvier 1936.

(2) E. Becquerel, *Comptes rendus*, 66, 1868, p. 121.

sité du courant et aucun spectre des éléments contenus dans la solution n'est visible dans cette étincelle qui ne contient que le premier et le second groupe des bandes négatives de l'azote, que les bandes de l'azote du pôle négatif ainsi que la bande 3064 de la vapeur d'eau. A la surface d'une solution à 10 pour 100 de sulfate de cuivre je n'ai pas obtenu même les raies ultimes du cuivre 3247 et 3273.

Si au contraire on inverse le courant, l'électrode située dans l'air chauffe beaucoup moins lorsqu'elle est positive; on obtient alors un spectre de

Spectre d'étincelle au-dessus d'une solution de sulfate de cuivre à 10%



I: Liquide positif.
II: Liquide négatif.

bande de l'azote qui correspond à toute la longueur de l'étincelle (raies longues), un spectre de cuivre qui correspond à une région de l'étincelle voisine du liquide (raies moyennes) et enfin un spectre de l'hydrogène très intense qui est celui d'une tache lumineuse sur l'électrolyte. Ce dernier spectre comprend les raies H_α et H_β ainsi que toute la série des raies du second spectre de l'hydrogène. Il semble que dans ce cas ce soit le phénomène principal, car le liquide est pulvérisé mécaniquement avec une grande intensité et l'apparition du spectre du cuivre s'explique alors par l'introduction dans l'étincelle de fines particules de solution.

Le cas de l'électrode extérieure négative a spécialement retenu mon attention; en effet, si l'on admet que les ions cuivre sont libres dans le liquide, sous l'influence d'un champ élevé comme celui qui règne dans l'étincelle, ils devraient sortir du liquide et donner dans l'étincelle le spectre du cuivre. Ils sont en effet susceptibles d'être accélérés dans un liquide par une très faible différence de potentiel. Si l'on admet au con-

traire que les ions cuivre ne peuvent exister dans le liquide qu'entourés de molécules d'eau, c'est de l'hydrogène chargé positivement qui se présente à la surface du liquide en face de l'électrode négative et c'est la molécule d'eau qui est décomposée. Le résidu qui est de l'oxyde de cuivre hydraté $(OH)^2Cu$ électriquement neutre tombe au fond du récipient, ce qui est conforme à nos expériences antérieures ([1]).

Nous sommes ainsi amené à dire que dans ces conditions, l'électrolyse est séparée en deux phénomènes distincts : un dégagement d'hydrogène et une précipitation d'oxyde hydraté.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le mécanisme du polissage électrolytique du cuivre.* Note ([2]) de M. **Pierre Jacquet**, présentée par M. G. Urbain.

J'ai montré qu'une surface de cuivre rayée devient lisse et brillante lorsqu'on la polarise anodiquement dans une solution aqueuse concentrée d'acide ortho ou pyrophosphorique ([3]).

L'étude de certains facteurs de l'électrolyse et l'observation microscopique de la surface du métal au cours de l'attaque anodique permettent de préciser le mécanisme de ce polissage.

1° Tous les facteurs qui favorisent la diffusion des produits de l'attaque exigent une élévatiou notable de la densité de courant minimum nécessaire au polissage. Ces facteurs sont par exemple l'abaissement de concentration de la solution acide, l'élévation de la température et l'agitation. En outre la position de l'anode joue un rôle important : une surface disposée horizontalement devient lisse par une densité de courant qui est la moitié de celle nécessaire lorsqu'elle est verticale.

2° La forme de la courbe intensité-tension aux bornes peut s'interpréter en admettant la formation progressive d'une pellicule anodique partiellement isolante (*loc. cit.*).

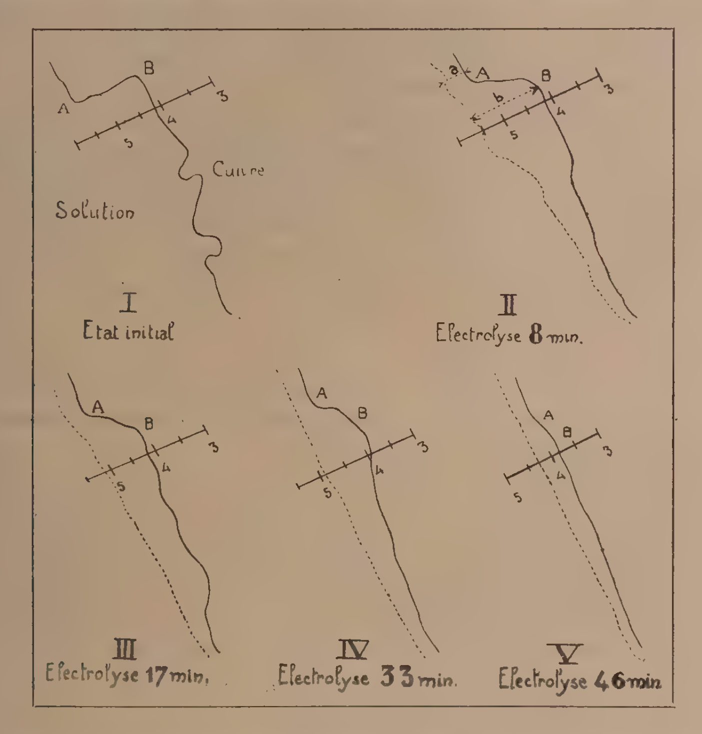
3° Ces résultats sont confirmés par l'observation microscopique du profil de l'anode au cours de l'électrolyse. On voit en effet que dès le début la zone liquide immédiatement au contact de l'anode, se différentie nettement du reste de l'électrolyte, son épaisseur augmente progressivement jusqu'à

(1) *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 1469.

(2) Séance du 27 janvier 1936.

(3) *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 1473.

une valeur maximum atteinte dès que l'intensité du courant possède la valeur I pour laquelle se produit l'augmentation brusque de la tension aux bornes. L'épaisseur maximum de cette pellicule liquide est notablement diminuée lorqu'on fait intervenir les facteurs signalés au début, qui favorisent la diffusion des produits de l'attaque anodique; il est donc évident que la pellicule est constituée par une portion de l'électrolyte où s'accu-



mulent ces produits d'attaque. En outre toute diminution d'épaisseur de la pellicule anodique est accompagnée d'une chute très nette de la tension aux bornes, ce qui montre que sa résistance électrique est appréciable.

4° Lorsque la surface de l'anode est lisse l'épaisseur maximum de la pellicule liquide est de 0^mm,05, cette valeur correspondant à une surface horizontale. Si l'anode est rugueuse elle est recouverte uniformément, c'est-à-dire que la pellicule liquide n'en épouse pas les irrégularités [1].

---

[1] Dans le cas où la surface anodique (cuivre ou alliage de cuivre) a subi préalablement un traitement mécanique, tel que l'abrasion avec du papier émeri, la pellicule qui apparaît tout au début de l'électrolyse est très mince et ne tarde pas à devenir

Par suite de cette répartition (*fig.* 1), son épaisseur est plus grande en face d'une partie profonde (b) qu'en face d'une partie en relief (a) et cette pellicule étant partiellement isolante, il est clair que les régions en relief seront attaquées les premières.

Sur la figure 1, qui représente la disparition progressive d'une rayure très profonde ($0^{mm},16$) au cours d'une électrolyse prolongée, on voit aussi que si la différence $b-a$ est grande les parties profondes ne subissent aucune dissolution appréciable, au contraire cette dissolution se produit lorsque la dénivellation devient très faible.

Lorsque l'électrolyte est une solution aqueuse d'acide métaphosphorique, une pellicule liquide se forme bien au début, mais elle épouse les irrégularités de la surface et elle ne tarde pas à faire place à une croûte solide. Ces différences entre les acides ortho et pyrophosphorique d'une part, et métaphosphorique d'autre part, sont conformes aux solubilités respectives, dans les solutions acides, des sels de cuivre correspondants.

OPTIQUE. — *Sur la biréfringence par déformation mécanique de quelques liquides purs.* Note de M. **Charles Sadron**, présentée par M. Aimé Cotton.

On sait que, pour étudier commodément les propriétés *dynamo-optiques* d'un liquide, on place celui-ci entre deux cylindres coaxiaux (rayons R_e et R_i, intervalle $d = R_e - R_i$). On fait tourner le cylindre intérieur avec une vitesse angulaire Ω connue. Si cette vitesse n'est pas trop élevée le liquide se meut dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation et l'écoulement est permanent et laminaire. Le gradient de vitesse est le même en tous les points, sa valeur est

$$\mathcal{G} = \frac{\Omega R_i}{d}.$$

On trouve alors que la couche liquide, traversée par la lumière parallèlement aux génératrices, présente une biréfringence caractérisée par

$$n_e - n_0 = K\mathcal{G}, \tag{1}$$

brunâtre; en réalité il s'agit d'un film solide qui se trouve soulevé par la pellicule liquide et qui est ainsi expulsé assez rapidement. Il est possible que ce film soit constitué de la couche probablement amorphe dont l'existence, sur les surfaces métalliques polies mécaniquement, a été démontrée par Beilby.

où K est une constante caractéristique du liquide pour une température donnée.

Or Taylor (¹) a montré que, si la valeur du rapport Ω/ν (ν coefficient de viscosité cinématique du liquide en expérience) dépasse une limite critique $(\Omega/\nu)_c$, calculable d'après les caractéristiques géométriques des cylindres, l'écoulement cesse d'être laminaire pour devenir turbulent. La loi (1) cesse d'être vérifiée.

Faute d'avoir connu l'existence des phénomènes de turbulence, ou d'en avoir calculé le seuil, beaucoup d'auteurs donnent pour K des valeurs numériques dont la plupart sont à rejeter. En particulier Raman et Krishnan (²) comparent les résultats numériques de leur théorie de la biréfringence de frottement en régime laminaire, dans le cas de l'alcool octylique primaire, à un résultat d'une mesure de Vorlander et Walter (³). Or nous avons calculé que ces auteurs opèrent avec une vitesse de rotation six fois supérieure à la vitesse critique. La valeur $K = 12.10^{-12}$ qu'ils fournissent n'a donc pas de signification simple et par suite son accord avec la valeur $K = 13.10^{-12}$ calculée par Raman et Krishnan ne peut être que fortuit.

Nous avons repris les mêmes mesures avec un jeu de trois cylindres mobiles différents permettant de réaliser des intervalles de $1^{mm},30$, $0^{mm},50$ et $0^{mm},22$. Les valeurs de $\mathcal{G}$ ont été poussées dans ce dernier cas jusqu'à environ 20000 sec^{-1} tout en restant largement inférieures à la valeur critique. L'épaisseur de liquide traversée était de 98^{mm}. Les biréfringences étaient mesurées par la méthode du quart d'onde, avec la radiation verte de l'arc au mercure, au moyen de l'appareil de Chauvin amélioré pour la circonstance. Nous estimons que les erreurs commises sur la valeur de K pour l'alcool octylique ne dépassent pas 10 pour 100, et nous avons trouvé $K = 6,5.10^{-12}$. De même, pour l'alcool heptylique, nous avons trouvé $K = 4,5.10^{-12}$, alors que la théorie de Raman et Krishnan fournit la valeur $K = 7,4.10^{-12}$.

Nous estimons donc que cette théorie, loin d'être en accord étroit avec l'expérience, ne fournit guère que l'ordre de grandeur des phénomènes.

Enfin nous indiquons ci-après les valeurs de K mesurées pour quelques substances :

(¹) *Philosophical Transactions*, A, **223**, 1922, p. 289.

(²) *Philosophical Magazine*, 5, 1928, p. 769.

(³) *Zeitschrift f. Phys. Chemie*, **118**, 1925, p. 1.

	K.		K.
Acide oléique (18° C.)......	360.10^{-12}	Alc. phényléthylique (20° C.).	$17,5.10^{-12}$
Ald. cinnamique (18° C.)...	$51,6.10^{-12}$	» octylique (20° C.).......	$6,5.10^{-12}$
Alc. duodécylique (18° C.)..	$29,6.10^{-12}$	» heptylique (20° C.)......	$4,5.10^{-12}$

RADIOCHIMIE. — *Sur le mécanisme d'émission de lumière par les réactions chimiques.* Note de M. **René Audubert**, présentée par M. Jean Perrin.

J'ai signalé [1] que les réactions chimiques peuvent émettre des photons ultraviolets et indiqué le domaine spectral approximatif de cette émission; on a vu ainsi que, dans certains cas (oxydation des sulfites, du glucose), le rayonnement n'est décelable que par des compteurs à CuI; l'émission est donc située vers les courtes longueurs d'onde, au delà de 2150 Å et correspond au minimum à 155000-165000^{cal}. Pour les autres types de réaction, l'émission correspond à 130000^{cal} environ. Dans tous les cas, l'énergie libérée est considérable et l'on ne peut en rendre compte par des explications simples (désactivation ou effet thermochimique).

Considérons une réaction représentée schématiquement par $A + B \to C$, un certain nombre (très petit) de molécules C peuvent conserver, après leur apparition, une énergie $E + q$ (E, énergie d'activation; q, chaleur élémentaire de la réaction). Le retour à l'état normal de la molécule peut se faire soit par choc de deuxième espèce, soit avec émission d'un photon; mais, dans ce dernier cas, $E + q$ n'est pas assez grand pour rendre compte des quanta émis. On peut aussi songer à une rencontre triple libérant une énergie $2E + q$; une telle éventualité, possible avec des réactions du type (1) et (2), ne peut suffire à expliquer les réactions du type (3) (*loc. cit.*).

On peut trouver une explication de l'émission de ces grands quanta en admettant que certaines molécules de niveau $E + q$ peuvent passer sur un niveau voisin à grande vie moyenne (état métastable). Dans ces conditions, la rencontre, entre elles, de ces molécules à niveau très élevé est possible; et la formation de grands quanta serait due au processus $C^{*}_{E+q} + C^{*}_{E+q} \to 2C + h\nu$.

Un tel mécanisme suggère l'existence possible d'un phénomène analogue à l'induction par résonance de Jean et Francis Perrrin; l'expérience montre en effet, par l'existence de spectre du type (3), que les désactiva-

(1) René Audubert, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 131; René Audubert et Van Doormal, *ibid.*, **196**, 1933, p. 1883.

tions telles que $C^{*}_{E} \rightarrow C + h\nu$; $C^{*}_{E+q} \rightarrow C + h\nu$; $C^{*}_{2E+q} \rightarrow C + h\nu$ peuvent ne pas se produire.

Cette rencontre privilégiée (choc de 4e espèce) rend compte d'une manière satisfaisante de la fréquence du rayonnement observé dans les cas où les hypothèses classiques ne peuvent convenir, ainsi qu'on peut le constater par les nombres contenus dans le tableau suivant (exprimés en calories) :

Réaction.	E.	q.	$E+q$.	$2E+q$.	$2E+2q$.	$h\nu$ émis.
$SO^3K^2 + 1/2\,O^2 \rightarrow SO^4K^2$	12400	61000	73500	85800	147000	145000 à 150000
$SO^3Na^2 + 1/2\,O^2 \rightarrow SO^4Na^2$	12500	69000	81500	94000	163000	145000 à 155000
Oxydation pyrogallate de soude.	16250	50000	62250	82500	132500	122000 à 155000
$C^2O^4K^2 + I^2 \rightarrow 2CO^2 + 2KI$ ...	27350	36000	63350	90700	126700	122000 à 145000
$C^2O^4K^2 + Br^2 \rightarrow 2CO^2 + 2KBr$.	32250	60000	93250	126500	186500	122000 à 145000
Amalgame Am + H^2O	22400	30000	52400	74800	104800	122000 à 155000

On peut montrer que l'intensité I du rayonnement émis est donnée par la relation $Z = (\varepsilon\theta N)/(t+\theta)$, où ε représente la probabilité de formation de molécules activées C^{*}_{E+q}, θ leur vie moyenne et t l'intervalle de temps compris entre deux chocs de quatrième espèce.

Si l'on admet un mécanisme d'activation par chocs on peut, en appliquant les relations de la théorie cinétique, calculer θ; on trouve, dans certains cas, des valeurs acceptables, de l'ordre de 10^{-2} sec.

L'hypothèse envisagée pour expliquer les grands quanta des réactions du deuxième type conduit donc à des résultats satisfaisants; mais il ne faut pas oublier que d'autres mécanismes pourront parfois remplacer celui qui vient d'être proposé ou s'y superposer. En effet l'énergie d'activation $E+q$ des molécules métastables a été calculée en prenant pour q la valeur Q/N où Q représente l'effet thermique et N le nombre d'Avogadro : on n'obtient ainsi qu'une moyenne; or les réactions intermédiaires, toujours possibles, où interviennent des radicaux ou des atomes doivent avoir un effet thermique très grand; à cet égard il faut signaler que la formation de la molécule d'oxygène à partir de ces atomes est de 120000 calories environ. Mais, s'il est légitime de songer à de tels processus pour les réactions du type (1) et (2), pour les réactions du type (3) l'hypothèse du choc de quatrième espèce est plus satisfaisante.

RADIOCHIMIE. — *Effet Becquerel et sensibilité photochimique de quelques colorants fluorescents.* Note [1] de Mlle **Cécile Stora**, présentée par M. Jean Perrin.

En comparant quelques propriétés photovoltaïques des colorants du xanthane et de la quinone diimide, nous avons constaté [2] que les inhibiteurs diminuent fortement l'effet Becquerel positif (oxydation) des dérivés xanthaniques jusqu'à l'inverser. Cette inversion, en faveur d'une légère réduction de la molécule colorée, semblait devoir être rapprochée de la photoréduction subie par ces mêmes colorants aux dépens d'un polyalcool (Levaillant). J'ai donc poursuivi l'étude de deux familles en milieu glycérique [3].

La photovoltaïcité négative (réduction) que présentent les indicateurs d'oxydo-réduction, à la lumière visible (tungstène) et à l'oxygène de l'air, augmente en général par introduction du polyalcool, mais sa variation n'est pas régulière. En milieu anhydre, l'affaiblissement de l'effet doit probablement être attribué à la grande viscosité de la glycérine qui, pénétrant plus difficilement la pellicule de collodion, y provoque une moindre réduction.

Pour 100 d'eau dans le mélange..........	0.	5.	12,5.	20.	33.	50.	100(pH=9).
Phénosafranine (5/100 g/20$^{cm^3}$) (mv)...	−3,8	−4,1	−3,5	− 5,7	−12,4	−8,5	−2,35
Bleu de méthylène (1/100 g/20$^{cm^3}$) (mv).	−5,2	−4,5	−8,3	−24,8	−20	−5,4	−4,5
Bleu de Nil (1/100 g/20$^{cm^3}$) (mv)......	−3,4	−	−9	− 7,8	− 2	−1,1	−0,3

Dans les mêmes conditions l'effet Becquerel positif des dérivés du xanthane diminue et s'inverse lorsque croît la teneur en glycérine du mélange :

Pour 100 d'eau dans le mélange........	0.	5.	12,5.	20.	33.	50.	100(pH=9)
Érythosine (2/1000 g/20$^{cm^3}$) (mv)....	−5,2	−1,7	+5,3	+8	+5	+9,8	+12,4
Éosine (5/1000 g/20$^{cm^3}$) (mv)........	−3,1	−1,2	+3,3	+5,2	−	+5,7	+10,8

La glycérine, liquide réducteur par nature, ne semble pas avoir sur les

(1) Séance du 27 janvier 1936.

(2) C. Stora, *Comptes rendus*, 201, 1936, p. 98.

(3) Le même travail effectué avec du glycol donne des résultats identiques; malheureusement le glycol anhydre (et même jusqu'à 10 pour 100 d'eau) dissout instantanément les colorants du xanthane inclus dans le fil de collodion, ce qui rend l'étude dans cet alcool moins concluante.

colorants xanthaniques une action spécifiquement de celle des autres réducteurs et les conclusions de l'étude précédente demeurent ici valables.

Néanmoins, propriété intrinsèque, la glycérine anhydre à l'inverse de l'eau, ne favorise pas sur l'électrode les oxydations. Les leucos-dérivés, formés par réduction, ne sont pas réoxydés sous l'action de la lumière. Le photopotentiel négatif diminue et s'annule sans s'inverser tandis que l'électrode se décolore. En solution réductrice aqueuse ($S^2O^4Na^2$), au contraire, la lumière provoque une forte oxydation du leuco-dérivé. Corrélativement, Levaillant signale, en milieu glycérique, la photoréduction de colorants dont le leuco-dérivé ne se réoxyde qu'à l'oxygène de l'air.

D'autre part, et bien que je n'aie pas encore signalé le phénomène, si la lumière visible provoque certaines réductions réversibles, *l'ultraviolet lointain oxyde sur l'électrode tous les colorants utilisés.* Cette *oxydation* s'annule en milieu glycérique anhydre ([1]).

°/₀ d'eau	0.	5.	12,5.	20.	33.	50.	pH = 9.
Erythrosine (mv)	0	0	+12,6	+20,8	+ 9	+16,4	+32
Bleu de méthylène (mv)	0	0	+ 1,2	+25	+26,2	+12,2	+28
Bleu de Nil (mv)	0	+0,2	+10,5	+ 8	+26	+16,2	+18,6

La molécule de glycérine semble n'intervenir dans la réaction photochimique que comme donateur d'hydrogène (oxygène lié) tandis que les éléments de l'eau également labiles permettent simultanément une oxydation et une réduction. Autre conséquence particulièrement importante : *la glycérine*, comme probablement d'autres solvants organiques, *peut remplacer l'eau dans les phénomènes photovoltaïques* (partiellement du moins, photoréduction).

Dans leur ensemble, cette étude et la précédente nous amènent aux conclusions suivantes :

1° L'effet Becquerel et la sensibilité photochimique d'un colorant, l'un traduisant l'autre, dépendent *tous deux* d'oxydations et de réductions essentiellement fonction du rH du milieu et relevant de groupes chimiques définis dans la molécule colorée.

2° Les recoupements photochimiques et physicochimiques, sur la photosensibilité des colorants aux dépens du milieu dans lequel ils sont dissous rendent concrète cette hypothèse que les éléments du solvant jouent un rôle essentiel dans les phénomènes photovoltaïques.

([1]) L'accroissement du photopotentiel, entre 12,5 et 33 pour 100, correspond à l'oxydabilité dans le proche ultraviolet (3800 Å) du leuco-dérivé formé.

3° Entre la fluorescence et l'effet photovoltaïque existe le même rapport lointain qu'entre la fluorescence et la sensibilité photochimique.

4° L'étude électrométrique (extrêmement sensible) qui permet d'opérer avec des quantités très faibles de substance photosensible (10^{-11} à 10^{-12} mol/gr) en des temps variables à volonté, paraît susceptible d'apporter quelques renseignements complémentaires sur l'action de la lumière. Le potentiel à l'obscurité indique, en outre, l'évolution du système.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur le rayonnement du dépôt actif de l'actinon.* Note de M. **Jean Surugue**, présentée par M. P. Langevin.

Le spectre des raies β du dépôt actif de l'actinon a été étudié au moyen du grand aimant permanent déjà décrit d'autre part [1], par la méthode de focalisation.

La position de la raie fondamentale, généralement déterminée par comparaison avec la raie F très intense de ThB, a été fixée par des mesures absolues de l'induction magnétique.

Les résultats trouvés sont en accord, quant aux rapports des énergies des raies, avec ceux des auteurs antérieurs [2], mais les valeurs absolues des énergies sont toutes plus grandes d'environ 0,4 pour 100 et conduisent pour les rayonnements γ à des valeurs plus proches de celles résultant de l'étude de la structure fine des rayons α [3].

Nom.	HR/HR_B.	HR.	Énergie en ekV.	Origine.	Énergie des niveaux.	Énergie des γ.	Intensité.
A.......	0,3922	763,2	48,90	AcB → AcC	16,32(L_I)	65,22	20
A_a.......	0,3949	768,5	49,56	AcB → AcC	15,66(L_{II})	65,22	2
A_b.......	0,4413	858,8	61,22	AcB → AcC	4,01(M_I)	65,23	5
A_c.......	0,4529	881,3	64,29	AcB → AcC	0,94(N_I)	65,23	1
B.......	1,0000	1946	264,6	AcC → AcC″	85,15(K)	349,7	100
C.......	1,1085	2157	313,4	AcB → AcC	90,42(K)	403,8	25
D_1.......	1,1547	2247	334,4	AcC → AcC″	15,29(L_I)	349,7	40
D_2.......	1,1562	2250	335,2	AcB → AcC	90,42(K)	425,6	20
D_a.......	1,1792	2295	346,0	AcC → AcC″	3,7 (M_I)	349,7	5
D_b.......	1,1852	2306	348,8	AcC → AcC″	0,9 (N_I)	349,7	1
D_c.......	1,2958	2522	387,5	AcB → AcC	16,32(L_I)	403,8	3
D_d.......	1,3122	2544	409,4	AcB → AcC	16,32(L_I)	425,7	5
D_e.......	1,3373	2602	421,7	AcB → AcC	4,01(M_I)	425,7	5
E.......	1,9552	3805	739,0	AcB → AcC	90,42(K)	829,4	10
E_a.......	2,0942	4075	813,2	AcB → AcC	16,32(L_I)	829,5	2

(1) J. Surugue, *Journ. de phys.*, 6, 1935, p. 94.

(2) Hahn et L. Meitner, *Zeits. für Phys.*, 34, 1925, p. 795; Sze-Shih-Yuan, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 773. T. Graf, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 238.

(3) M. Curie et S. Rosenblum, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1598.

On a pu mettre en évidence une nouvelle raie de grande énergie (813 ekV) confirmant l'existence du rayonnement pénétrant signalé par Graf (*loc. cit.*) et son attribution à la transformation AcB → AcC.

Le calcul des énergies a été fait en adoptant pour le rapport e/m_0 la valeur $1,761.10^7$ U. E. M.

La notation adoptée pour les raies est conforme à la nomenclature proposée par Ellis [1]; les deux raies fortes D_1 et D_2 constituant un doublet, étant difficiles à séparer visuellement, ont été désignées par une lettre commune parce qu'on peut considérer leur ensemble comme un repère commode, pouvant être noté D.

Les produits HR sont connus en valeur absolue avec une précision d'environ 1/1000e et il semble qu'on puisse compter pour l'énergie des rayons γ sur une précision de 2 à 3 pour 1000.

Les intensités relatives sont déterminées avec une très mauvaise précision.

Les rayonnements γ déduits de cette analyse ont donc, pour la transformation AcB → AcC les énergies (en ekV) et les longueurs d'onde (en unités X) suivantes :

	γA.	γC.	γD_2.	γE.
Énergie.........	65,22	403,8	425,7	829,5
Longueur d'onde.	189,2	30,55	28,97	14,88

Ces nombres semblent bien indiquer trois des niveaux d'énergie nucléaires de AcB ($\gamma E = \gamma C + \gamma D_2$), mais sont insuffisants pour construire un système complet.

La transformation Ac → AcC″ ne fournit que le rayonnement γB de 350 ekV (λ = 35,3 U. X.), en accord avec l'étude de la structure fine des rayons α, qui donne une énergie de 353 ekV, mais qui ne comporte pas une précision très supérieure à 1 pour 100.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le diagramme de solidification des alliages cuivre-zinc.* Note [2] de MM. **Witold Broniewski, J. T. Jablonski et St. Maj**, présentée par M. H. Le Chatelier.

L'étude des propriétés physiques [3] des alliages cuivre-zinc à la température ambiante précise l'existence des combinaisons CuZn, $CuZn^2$

---

[1] *Nature*, **129**, 1932, p. 276.

[2] Séance du 27 janvier 1936.

[3] Broniewski et Strasburger, *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1412; *Revue de Métallurgie*, **28**, 1931, p. 19 et 79.

et $CuZn^6$. Les nombreux diagrammes d'analyse thermique, dont les plus importants sont dus à MM. Tafel (1908), Imai (1922), Bauer et Hansen (1927), Ruer et Kremers (1929), paraissent indiquer plutôt la combinaison Cu^2Zn^3. Ordinairement, on se contente de mentionner les phases (α, β, γ) de ces alliages sans préciser leurs nature.

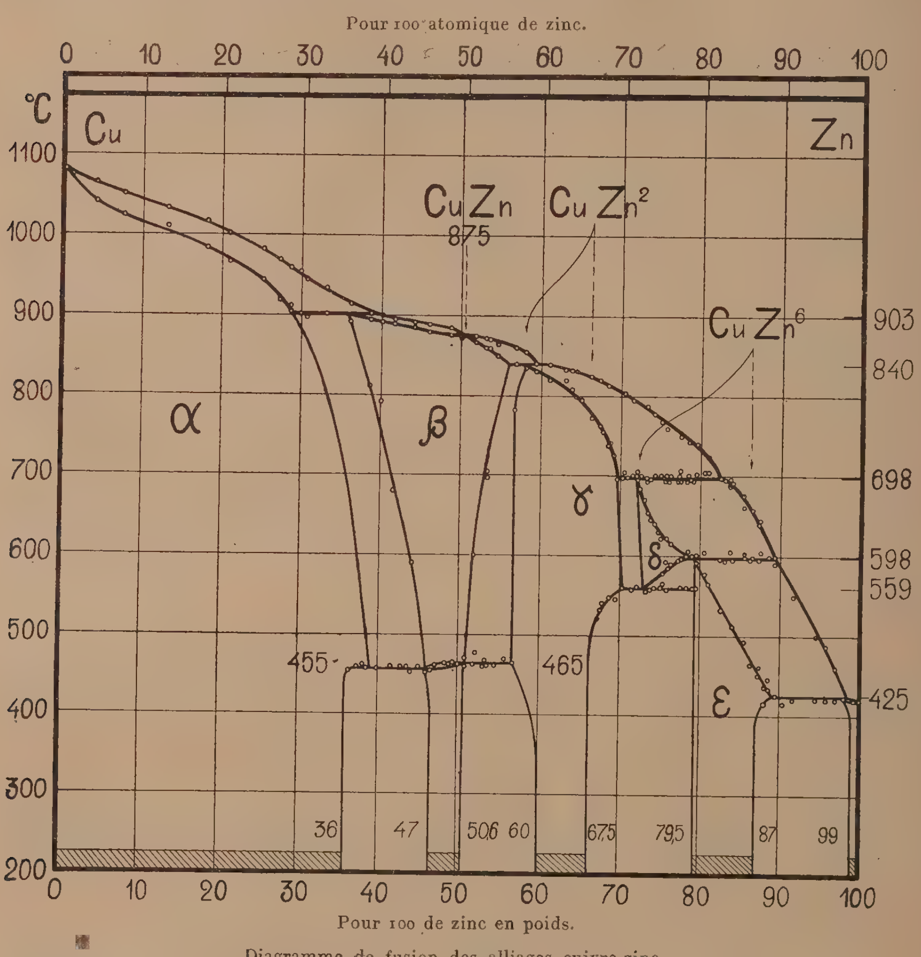


Diagramme de fusion des alliages cuivre-zinc.

Points singuliers :

Température...	903°.	875°.	840°.	698°.	598°.	559°.	465°.	455°.	425°.
Pour 100 de Zn en poids.	29	CuZn	56	69,5	79,5	70,5	CuZn	36	89
	36	–	58	72	89	73	57	39	98
	40	–	59,5	82,5	–	79,5	–	46	–

Notre étude a été faite dans les mêmes conditions que celle des alliages cuivre-étain, décrite dans la Note précédente. Les alliages étaient homogénéisés par un recuit à 400°, de 500 heures pour l'analyse thermique et de 2000 heures pour l'étude des points critiques. L'échauffement était conduit au four à résistance électrique à une vitesse de 5 à 10° par minute. Les courbes température-temps furent enregistrées par l'appareil Le Chatelier-Broniewski; pour l'étude des transformations à l'état solide cet appareil était monté en galvanomètre double permettant l'application de la méthode Roberts-Austen.

Les résultats de notre étude sont reproduits sur la figure ci-contre.

La combinaison CuZn fond à la température de 875° et subit vers 465° une transformation allotropique, qui s'étend sur sa solution solide (phase β) entre 465 et 455°.

Afin d'expliquer la présence des deux autres combinaisons, nous adoptons l'interprétation donnée récemment par l'un de nous (Broniewski, *Congrès international des Mines et de la Métallurgie*, VIIe session, Paris, 1935, p. 219). Le composé $CuZn^2$ apparaît stable au-dessous de la ligne de transition à 840° sur laquelle, au péritectique à 58 pour 100 de zinc se forme sa solution solide limite du côté du cuivre. La solidification du composé $CuZn^2$ commence donc par la précipitation primaire de cristaux de sa solution solide non saturée plus riche en cuivre que le composé, de sorte que le liquide s'enrichit en zinc et agit sur les cristaux précipités pour former le composé par diffusion à l'état solide. Comme tous les alliages, formant la phase γ au solidus, ont le même processus de solidification, la position du composé correspondant à cette phase n'est marquée sur le diagramme par aucun point singulier et l'on ne peut constater la position exacte des combinaisons dans des cas analogues que par l'étude des propriétés électriques, comme cela avait été indiqué déjà pour les alliages étain-antimoine [1].

La combinaison $CuZn^6$ se forme d'une façon parfaitement semblable. Elle devient stable au-dessous de la ligne de transition à 698° où le péritectique à 72 pour 100 de zinc marque la limite de sa solution solide du côté du cuivre (phase δ). Vers 598° la combinaison $CuZn^6$ paraît subir une transformation allotropique qui a lieu dans les solutions solides à des températures plus basses. Cette transformation, comparable à la transformation A^3 des aciers, forme pour la même raison à 559° un eutectoïde à 73 pour 100 de zinc, comparable à la perlite.

---

[1] Broniewski et Sliwowski, *Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 1615; *Revue de Metallurgie*, **25**, 1928, p. 312.

Les solutions solides de la combinaison $CuZn^6$, persistantes au-dessous de sa transformation allotropique apparaissent sous la forme de la phase ε.

L'interprétation, que nous venons de donner à notre diagramme établit un accord satisfaisant entre l'analyse thermique et l'étude des propriétés physiques.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Causes d'anomalie dans la cinétique de l'oxydation des poudres métalliques.* Note de M. **Gabriel Valensi**, présentée par M. Georges Urbain.

La loi d'oxydation des poudres métalliques [1] s'écrit pour le nickel, pris à la température absolue T et sous la pression de 760^{mm} d'oxygène,

$$(1) \qquad F(m) = 2,741 - \sqrt[3]{(1-m)^2} - 1,471\sqrt[3]{(1+0,68\,m)^2} = \frac{38,14}{\rho_0^2}\,e^{-\frac{22420}{T}}\,t;$$

m est la fraction transformée en t heures; ρ_0, *rayon de la sphère équivalente*, est un paramètre caractéristique de la poudre étudiée.

La formule (1) a été vérifiée sur des limailles préalablement *polies* par frottement dans un broyeur à billes et triées par tamisages. J'étudierai maintenant des poudres moins régulières, en suivant, dans chaque cas envisagé, l'évolution chronométrique de la fonction $F(m)$.

I. *Irrégularités superficielles* : *a. Dépolissage.* — Une limaille brute présente sur sa surface de petites aspérités visibles au microscope. La figure 1, obtenue avec des grains de 105^{μ} de grosseur approximative, montre que $F(m)$ varie linéairement, mais que les droites représentatives ne passent pas exactement par l'origine. On peut admettre l'oxydation presque immédiate des points à faible rayon de courbure, particulièrement vulnérables par la surface qu'ils offrent. L'ordonnée initiale, indépendante de la température, correspond à cette première phase de la réaction, qui ensuite se poursuit normalement.

D'autre part, le calcul du rayon équivalent donne $36^{\mu},2$ à 850°C. et $34^{\mu},7$ à 930°C., soit, en moyenne $35^{\mu},5$. L'on voit donc que le *polissage* préalable, dont le rôle est assez faible, pourrait, à la rigueur être omis.

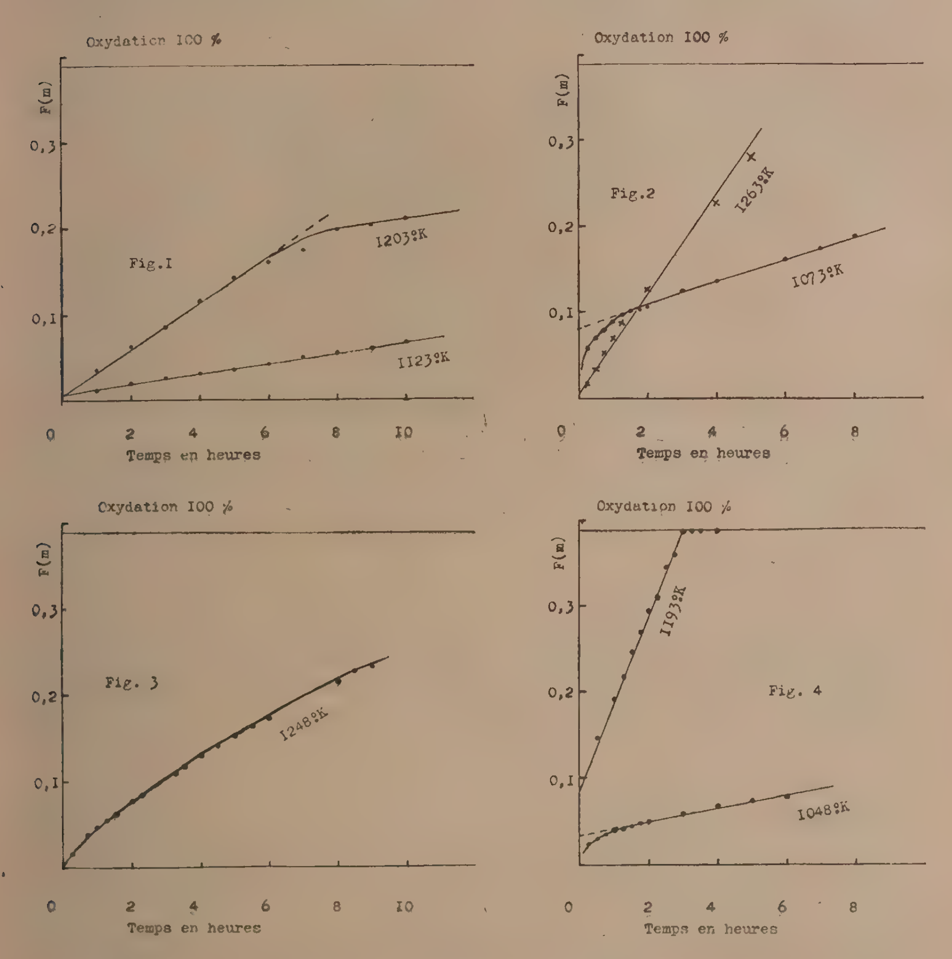
b. Porosité. — Le cas d'un *métal réduit* est en quelque sorte le symétrique du précédent : ce sont des vides, plus ou moins profonds, qui déterminent l'irrégularité de surface.

---

(1) G. Valensi, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 309.

L'oxyde de nickel, provenant de la calcination de nitrate, a été traité à 800° dans un courant d'hydrogène. Le produit obtenu a été fractionné comme plus haut.

La figure 2 indique un comportement bien différent suivant la tempéra-



ture : A 800°C., une courbure accusée pendant la première heure est suivie d'une ascension linéaire. A 990°C., la variation, pratiquement proportionnelle au temps, n'impose à l'origine qu'une ordonnée négligeable. Dans le premier cas, l'oxyde, plus volumineux que le métal dont il dérive, paraît combler rapidement tous les pores; dans le second cas, la porosité aurait déjà disparu, lors du recuit dans le vide à une température nettement plus élevée que la température de réduction.

Le calcul des rayons équivalents (16^μ à 800° et $35^\mu,5$ à 1000°) montre que cette explication est cependant un peu simpliste, et qu'il faut distinguer une porosité fine, seule éliminée par l'oxydation débutante, d'une porosité plus grossière, liée au retrait thermique. C'est de cette dernière que dépendrait la surface spécifique moyenne, et par conséquent le rayon équivalent.

II. *Irrégularités de dimensions.* — La figure 3 se rapporte à la limaille obtenue avec une lime demi-douce de 5 pouces et non triée. Des mesures de *diamètres moyens* dénotent une répartition quasi maxwelienne entre 25^μ et 425^μ avec une fréquence maxima aux environs de 75^μ. On remarque une courbure légère, mais systématique, durant toute l'expérience.

Un autre exemple intéressant est fourni par la poudre qui a traversé le plus fin des tamis (n° 300), après triage de la limaille *polie* utilisée dans les expériences antérieures (*loc. cit.*). L'examen microscopique révèle alors deux zones de fréquence : l'une, aux environs du micron, correspond aux parcelles détachées par le polissage; l'autre, aux environs de 50^μ, correspond aux grains usés. Or, la figure 4 montre l'oxydation rapide de la partie fine, $F(m)$ variant linéairement après 1 heure à 775°C., et après un temps minime à 920°C. Les rayons équivalents calculés pour la partie massive ($15^\mu,6$ et $15^\mu,7$) sont remarquablement concordants. Il faut noter, toutefois, que la proportion de la première espèce, mesurée par l'ordonnée à l'origine, ne semble pas constante : cela peut tenir à sa grande légèreté, qui rend les prises d'essais difficilement comparables.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le vieillissement des goudrons de route en fonction de leur teneur en charbon.* Note de MM. **André Léauté** et **Théodore Vierfond**, présentée par M. Georges Charpy.

En étudiant l'évolution de couches de goudron ayant un demi-millimètre environ d'épaisseur, l'un de nous a montré [1] que l'évaporation était la cause principale du *vieillissement* (que caractériserait la perte de plasticité de la pellicule), mais que, si une fine poudre (filler) de charbon était dispersée dans le goudron à la teneur de 40^g environ de charbon pour 60^g de goudron, l'évaporation était diminuée de 15 à 20 pour 100 et laissait, comme terme final, un résidu plus souple, c'est-à-dire moins vieilli. En raison de l'importance que ce résultat devait avoir pour la technique des revêtements de routes, il importait de vérifier, par une expérience directe sur chaussée, et à l'air libre, une conclusion qui

(1) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1729.

découlait seulement d'essais de laboratoire, où le goudron avait subi l'évaporation en étuve, à 70° C., et avait été soustrait à l'effet de la circulation des véhicules.

En vue de ce contrôle, deux tronçons de macadam non protégé sur le chemin de grande communication n° 13, ont été, entre le 14 et le 18 octobre 1933, revêtus, l'un de goudron, l'autre de goudron-charbon, dans des conditions absolument semblables sous le point de vue substratum, de la température d'épandage et du gravillonnage. Le premier tronçon, au point métrique 9400, a reçu, par mètre carré, 2^{kg} de goudron et 21^{kg},75 de gravillons porphyriques; le second au point métrique 11300 a reçu, par mètre carré, 2^{kg},1 de goudron-charbon et 21^{kg},75 du même gravillon. Un échantillon, analysé par le laboratoire de l'École des Ponts et Chaussées, du goudron employé tenait 1,6 pour 100 de phénol, 7 pour 100 de naphtaline et 9,4 pour 100 d'insoluble dans le sulfure de carbone; l'eau totale était de 0,25 pour 100, la consistance E.P.C. de 62 secondes à 18° C.; le poids spécifique était égal à 1,2, la distillation fractionnée donnait 0,2 pour 100 d'huiles légères, 15 pour 100 d'huiles passant entre 170 et 270° et 9,3 pour 100 d'huiles passant entre 270 et 320°. Le goudron-charbon contenait 38,3 pour 100 de filler de charbon et 61,7 pour 100 du goudron ci-dessus.

A deux reprises, le 13 juin 1934 et le 28 mars 1935, soit 9 mois et 19 mois et demi après l'épandage, un prélèvement de 1$^{m^2}$ environ a été effectué sur chaque chaussée. Les essais ont consisté à détacher une portion de chaque morceau de revêtement ainsi prélevé, à la débarrasser du substratum calcaire adhérent, à déterminer après séchage à 60° pendant 4 jours l'extractible au Soxlhet par le sulfure de carbone et, sur le résidu de l'extraction, la perte au feu, c'est-à-dire le total de l'insoluble du goudron et du filler de charbon. Comme les chiffres varient d'un point à l'autre de chaque morceau de revêtement, toutes les déterminations ont été répétées trois fois et l'on a pris la moyenne des trois chiffres obtenus. On a vérifié que le porphyre seul, après séchage, ne donnait ni extractible ni perte au feu appréciables.

Les résultats sont consignés dans le tableau que voici, en centièmes du poids de chaque portion analysée :

Revêtement au goudron.			Revêtement au goudron-charbon.		
Extractible.	Perte au feu.	Total.	Extractible.	Perte au feu.	Total.
Valeurs initiales (calculées).					
7,6	0,8	8,4	5,0	3,8	8,8
Après 9 mois.					
6,3-5,1-4,0	9,6-8,1-11,6		5,6-5,6-4,1	11-8,9-10,1	
Moy. 5,1	Moy. 9,7	14,8	Moy. 5,1	Moy. 10	15,1
Après 19,5 mois.					
3,5-3,5-3,2	10,4-9,3-11		3,7-3,2-3,3	12,7-13,5-11,6	
Moy. 3,4	Moy. 10,2	13,6	Moy. 3,4	Moy. 12,6	16,0

Ces chiffres apportent d'utiles précisions sur le comportement des revêtements en service. Le tapis goudronné, qui en forme la partie supérieure, subit, au cours de son existence, trois modifications principales : *a*, perte de poids du gravillon par bris et usure; *b*, perte de poids du liant par évaporation et arrachement; *c*, transformation du liant par accroissement de sa partie insoluble au dépens de sa partie extractible au sulfure de carbone. Le tableau ci-dessus permet de conclure que :

1° Dans les neuf premiers mois, la perte de gravillon par bris et usure dépasse beaucoup, pour les deux revêtements, la perte de liant; le tapis s'enrichit en liant de 75 pour 100 environ. L'observation du revêtement montre que cette évacuation de près de la moitié du gravillon s'opère surtout par brisure du fait du cylindrage et de la circulation, puis par arrachement consécutif du centre des cailloux, les portions au contact du liant restant en place.

2° Entre 9 et 19,5 mois, l'appauvrissement rapide du revêtement en gravillons a cessé. Au cours de cette période, les deux revêtements se distinguent : dans le premier, au goudron seul, la perte de liant devient plus forte que celle du gravillon et la richesse en liant s'abaisse, tandis que l'inverse se produit dans le revêtement au goudron-charbon. Cette différence peut s'expliquer soit par une moindre perte de gravillons enchâssés dans le goudron-charbon, soit par une moindre évaporation de ce dernier; les expériences de laboratoire rappelées plus haut font présumer que le second facteur doit être prépondérant, mais les mesures actuelles ne permettent pas de conclure définitivement sur ce point.

3° Au cours de la première période, il se produit pour les deux revêtements, un accroissement considérable de la portion du liant insoluble au

sulfure de carbone; mais l'augmentation est beaucoup plus grande dans le cas du goudron seul. Il semble que le goudron employé seul, engendre à ses dépens, dans les premiers mois après l'épandage, assez d'insoluble pour se trouver dans un état analogue à celui du goudron-charbon.

4° L'extractible, rapporté au poids total : liant + gravillon, prend au cours de la première période et pendant la seconde des valeurs égales pour les deux revêtements. Rapporté à sa propre valeur initiale, l'extractible après 19,5 mois, n'a baissé que de 32 pour 100 dans le goudron-charbon contre 55 pour 100 dans le goudron seul.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'autoxydation des hydroxydes de fer, manganèse et cobalt.* Note de M. **Jean Herman**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Nous avons décrit [1] un appareil pour l'étude des vitesses d'autoxydation en milieu hétérogène et indiqué les particularités de l'oxydation des hydroxydes de fer, manganèse et cobalt, précipités par un excès d'alcali.

Quand le sel métallique est, au contraire, en excès par rapport à l'alcali, on obtient des résultats différents. Avec le mode opératoire indiqué [1], nous avons étudié, pour chaque cas, le diagramme $m = f(t)$ traduisant les variations de la masse d'oxygène absorbée m en fonction du temps t.

Hydroxyde ferreux. — La quantité d'oxygène fixée croît proportionnellement au temps, diagramme rectiligne, pour atteindre, en moins de 2 minutes, une valeur limite. Cette limite croît avec la dose d'alcali c'est-à-dire avec la quantité de métal précipité et dépasse légèrement la valeur qui correspondrait à la transformation du précipité en sel ferrique. Le sel ferreux en excès, non précipité et non oxydé, peut se doser au permanganate, et ce titrage contrôle la mesure du volume gazeux absorbé.

En opérant sur 4,95 millimolécules de sulfate ferreux, on a obtenu les résultats ci-après :

Alcali employé (en millimolécules KOH)....	6	8
Fer précipité (en milliatomes)..............	3	4
Oxygène nécessaire pour Fe^2O^3 (en mg)......	24	32
Oxygène fixé en 30 secondes (en mg)........	15	14,8
Oxygène fixé en 2 minutes..................	27,1-27,2-27,3	33,6-34,2-34,5
Oxygène fourni par MnO^4K : observé.......	11,5-12,0-11,6	5,0- 4,8- 4,95
» calculé........	12,5-12,4-12,3	6,0- 5,4- 5,1

[1] *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1474.

Hydroxyde manganeux. — Après une absorption rapide qui dure environ une minute, la réaction continue lentement et proportionnellement au temps, diagramme rectiligne, pour s'arrêter à une limite qui correspond sensiblement au passage à l'état manganique de la partie précipitée.

Les expériences suivantes ont porté sur 5,1 millimolécules de SO^4Mn :

Alcali employé (en millimolécules KOH)	6	8	10	12 (excès)
Manganèse précipité (en milliatomes)	3	4	5	5,1
Oxygène nécessaire pour Mn^2O^3 (en milligr.)	24	32	45	40,8
Oxygène fixé en 1 minute	9,6	14,8	33	35,2
» 1,30 minute	9,9	16	36	48,5
» 5 minutes	12	19,2	42	58
» 30 minutes	19	28	45	62
» fin de réaction	25	32	45	62

Dans les deux premières séries, la réaction ne s'achève qu'après plusieurs heures. La dernière colonne du tableau rappelle que si l'alcali est en excès, le stade Mn^2O^3 est largement dépassé.

Hydroxyde cobalteux. — Avec un excès de sel cobalteux, la potasse donne un précipité vert franc, bien différent du produit bleu violet, virant au rose, qu'on obtient avec un excès d'alcali. Cette forme verte n'est guère oxydable dans nos conditions expérimentales.

Avec 5 millimolécules de SO^4Co et 8 millimolécules KOH, on ne fixe en 1 heure que $2^{mg},4$ d'oxygène tandis qu'on en fixe près de 40 dans le même temps en présence de 55 millimolécules de KOH.

En résumé, le manque d'alcali, s'il ne modifie guère l'allure de l'autoxydation de l'hydroxyde ferreux, abaisse la limite d'oxydation de l'hydroxyde manganeux et arrête presque toute réaction dans le cas du cobalt.

Nos résultats obtenus avec les sulfates métalliques, se retrouvent identiques si l'on utilise les chlorures correspondants.

CHIMIE MINÉRALE. — *Recherches sur la cyanamide de magnésium.* Note [1] de MM. **Adrien Perret** et **Roger Perrot**, présentée par M. Georges Urbain.

A partir de solutions de diphénylmagnésium dans l'éther, nous avons réussi à obtenir des échantillons de cyanure de magnésium anhydre atteignant une teneur de 80 pour 100 en $Mg(CN^2)$. Nous en avons examiné

[1] Séance du 20 janvier 1936.

l'évolution sous l'action de chauffages effectués sous vide à différentes températures. Au delà de 300° C., on observe une transformation graduelle en cyanamide. Au-dessus de 600°, il y a décomposition complète. Nous avons observé également que, dans la dégradation thermique du ferrocyanure de magnésium, il se forme de la cyanamide, mais on ne peut guère en déceler la présence au-dessous de 450° C.

Dans ces recherches il est nécessaire d'adopter un mode opératoire conforme aux propriétés particulières de cette cyanamide. Si l'on utilise la méthode classique préconisée dans le cas des cyanamides alcalines ou alcalino-terreuses, on n'obtient que des résultats incertains et sûrement incapables de fournir une mesure de la teneur en ce composé. Par comparaison avec les cyanamides citées plus haut $MgCN^2$ est peu soluble. Il est nécessaire de procéder à une extraction à l'acide nitrique dilué. En principe ce mode opératoire semble entaché d'une erreur due à l'hydrolyse de la cyanamide par action de l'acidité de milieu. Or l'erreur n'excède pas 1 à 2 pour 100 si l'on opère rapidement.

L'application systématique de cette extraction acide aux produits de dégradation thermique du ferrocyanure de magnésium nous a montré qu'au voisinage de 530° C., la cyanamide de magnésium peut atteindre une teneur de 34,5 pour 100 (¹). Cette valeur montre que la presque totalité du cyanure de magnésium provenant de la rupture du complexe est transformée en cyanamide.

La teneur indiquée plus haut a été observée après chauffage de 24 heures à 530°.

Ces résultats nous ont engagés à examiner l'évolution de la dicyanimide de magnésium sous l'action de la température.

Pour 1^g de $Mg(N(CN)^2)^2$ anhydre maintenu 6 heures à 500-510° la teneur en cyanamide atteint 29,5 pour 100. Le produit est exempt de cyanure. Cette transformation s'accompagne de dégagement d'azote et de libération de carbone. Porté ensuite 9 heures à 750°, le dégagement d'azote continue et la teneur en cyanamide monte à 55,5 pour 100. Maintenue encore 12 heures à cette même température la cyanamide disparaît graduellement. On n'en dose plus que 2,5 pour 100. L'opération ayant été conduite dans le vide entre 0,1 et 10^{mm} de Hg, il est clair que cette cyanamide se décompose en ses éléments comme celle qui s'obtient à partir du cyanure de magnésium. En effet, la teneur en

(¹) Nous avions signalé l'apparition de cyanamide au cours de cette dégradation (*Bull. Soc. chim. France*, 4ᵉ série, 53, 1933, p. 283). Mais, utilisant seulement la méthode d'extraction à l'eau à 40°, nous n'en avions dosé que de 2 à 3 pour 100. Par contre avec les échantillons maintenus longtemps à 500°, la réaction devenait négative, par suite de la rétrogradation de l'hydrophylie consécutive au chauffage prolongé.

azote total de la matière isolée est égale à la valeur correspondant à l'azote de la cyanamide dosée.

Ces résultats nous ont engagés à faire une étude détaillée de l'action du chlorure de magnésium anhydre sur le cyanure de sodium dans l'intervalle de 400 à 800° C.

Une pompe Sprengel reliée à l'appareil nous fournit les prélèvements nécessaires à l'analyse de gaz de réaction, tandis qu'une pompe à huile permet de réaliser nos expériences dans le domaine de pression de 1 à 0mm,01 de Hg.

Dans ce mélange, la formation de cyanamide s'observe déjà vers 400° si la masse de réaction est additionnée de fer réduit. En absence de catalyseur la réaction ne commence que 50° plus haut. Par contre au delà de 500° la formation de cyanamide se fait d'une façon indépendante de la présence du catalyseur. La réaction

$$MgCl^2 + 2NaCN \rightarrow MgCN^2 + C + 2NaCl$$

devient quantitative. Le dégagement d'azote entre 500 et 600° est très faible, mais à partir de 600° il s'intensifie régulièrement tandis que s'abaisse la teneur en cyanamide. Un chauffage d'une heure à 800° la fait disparaître complètement, en cédant la totalité de son azote sous forme moléculaire.

La cyanamide de magnésium est donc un composé peu stable se décomposant en ses éléments à des températures relativement peu élevées. A basse pression il ne semble pas exister de température où l'on puisse espérer réaliser la synthèse du cyanure d'après la réaction

$$MgCN^2 + C \rightleftharpoons Mg(CN)^2.$$

Dans ces mêmes conditions de température et de pression, la stabilité thermique des cyanamides des éléments calcium, strontium et baryum est beaucoup plus grande. La pression d'azote à l'équilibre à 800° est négligeable. En présence de carbone libre, lorsque la température s'élève, la perte d'azote s'accompagne de formation de carbure. Aucun des produits de dégradation de la cyanamide de magnésium n'a présenté des traces de carbure.

Ce comportement du composé MgNCN est la conséquence de la fragilité de la liaison magnésium-carbone et de la volatilité de ce métal léger. Ses propriétés rappellent celles des cyanamides des éléments zinc et cadmium. Elles soulignent une fois encore l'existence d'une parenté chimique plus étroite de l'élément magnésium avec le zinc et le cadmium qu'avec les éléments calcium, strontium et baryum.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'hydrolyse des bichloronitrures de phosphore et de leurs amines*. Note de M. **Armand Marie de Ficquelmont**, présentée par M. Marcel Delépine.

On connaît quelques dérivés des bichloronitrures de phosphore $(PNCl^2)^n$ dans lesquels les atomes de chlore sont remplacés en partie ou en totalité par des groupements aminés ou hydroxylés. Ces composés sont les suivants [1] :

Série trimère : $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$; $P^3N^3(NH^2)^6$; $P^3N^3Cl^4(OH)^2$; $P^3N^3O^6H^6$.

Série tétramère : $P^4N^4Cl^6(NH^2)^2$; $P^4N^4Cl^4(NH^2)^4$; $P^4N^4(NH^2)^8$; $P^4N^4O^8H^8$ [2].

Suivant la série à laquelle ils appartiennent, on les prépare à partir du tribichloronitrure de phosphore $P^3N^3Cl^6$ ou à partir du tétrabichloronitrure de phosphore $P^4N^4Cl^8$. L'acide tétramétaphosphimique $P^4N^4O^8H^8$ et les sels de l'acide trimétaphosphimique sont très stables en solution aqueuse. On devrait donc normalement obtenir ces acides par hydrolyse des composés chlorés ou aminés correspondants. C'est bien ce que l'on observe en général, mais j'ai trouvé que les deux dérivés aminés du tribichloronitrure de phosphore sont décomposés par l'eau suivant un mécanisme différent et cette Note a pour but de montrer que l'acide trimétaphosphimique ne se forme pas au cours de l'hydrolyse de la chloramine $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$.

L'action de l'eau sur les bichloronitrures de phosphore et sur leurs chlorhydrines a été étudiée par Stokes qui a préparé ainsi pour la première fois les acides métaphosphimiques. J'ai constaté que les trois amines de la série tétramère s'hydrolysent de la même manière que les chlorhydrines. On recueille alors de l'acide tétramétaphosphimique, soit à l'état de sel acide, soit à l'état de sel neutre d'ammonium, et les équations de décomposition sont les suivantes :

$$P^4N^4Cl^6(NH^2)^2 + 8H^2O = P^4N^4O^8H^6(NH^4)^2 + 6HCl,$$
$$P^4N^4Cl^4(NH^2)^4 + 8H^2O = P^4N^4O^8H^6(NH^4)^2 + 2NH^4Cl + 2HCl,$$
$$P^4N^4(NH^2)^8 + 8H^2O = P^4N^4O^8H^4(NH^4)^4 + NH^4OH.$$

---

(1) Voir Stokes, *American Chemical Journal*, **17**, 1895, p. 275; **18**, 1896, p. 629; **18**, 1896, p. 780; H. Moureu et A. Marie de Ficquelmont, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1417; H. Moureu et P. Rocquet, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1691; A. Marie de Ficquelmont, *Comptes rendus*, **200**, 1936, p. 1045.

(2) Des chlorhydrines tétramères existent mais elles n'ont pas encore été isolées.

Par hydrolyse de la chloramine trimère $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$ je pensais pouvoir préparer les sels de l'acide trimétaphosphimique; or, en agitant une solution éthérée de cette amine avec une solution d'acétate de sodium, il se forme le sel de sodium d'un autre acide phosphoazoté : j'ai identifié cet acide, par l'ensemble de ses propriétés et par l'analyse du sel obtenu, avec l'acide diimidotriphosphorique, $P^3N^2O^8H^7$. Par conséquent, au lieu de la réaction attendue

$$\begin{aligned} &P^3N^3Cl^4(NH^2)^2 + 5CH^3COONa + 8H^2O \\ &\quad = P^3N^3O^6H^3Na^3 + 2NH^4Cl + 2NaCl + 5CH^3COOH, \end{aligned}$$

c'est la réaction

$$\begin{aligned} &P^3N^3Cl^4(NH^2)^2 + 4CH^3COONa + 8H^2O \\ &\quad = P^3N^2O^8H^4Na^3 + 3NH^4Cl + NaCl + 4CH^3COOH \end{aligned}$$

qui s'effectue. Notons qu'elle fournit une bonne méthode de préparation de l'acide diimidotriphosphorique sur la constitution duquel je reviendrai.

Cet acide avait été signalé par Stokes parmi les produits de la décomposition, en milieu acide, de l'acide trimétaphosphimique lequel pourrait alors être considéré comme un composé se formant intermédiairement dans la réaction précédente. Mais cette hypothèse n'est pas admissible : dans les conditions de l'expérience, en effet, les acides diimidotriphosphorique et trimétaphosphimique sont aussi stables l'un que l'autre et, tandis que la transformation de la chloramine $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$ en acide diimidotriphosphorique paraît être intégrale (le rendement en produit purifié dépasse 80 pour 100), la décomposition de l'acide trimétaphosphimique ne fournit jamais que de faibles quantités d'acide diimidotriphosphorique. D'autre part, alors que l'hydrolyse des chloramines tétramères, comme celle des chlorhydrines trimères et tétramères, ne demande que quelques heures, celle de la chloramine trimère est beaucoup plus lente : au bout d'un mois, on peut encore récupérer le tiers du produit traité. Cette différence inattendue de stabilité doit correspondre à des mécanismes différents d'hydrolyse.

Le caractère particulier de la chloramine trimère paraît être dû à l'introduction de groupements NH^2 dans la molécule du tribichloronitrure de phosphore, car l'amine trimère $P^3N^3(NH^2)^6$ s'hydrolyse en donnant naissance à des composés de nature encore inconnue, parmi lesquels on ne retrouve pas non plus l'acide trimétaphosphimique. Les groupes NH^2 de la chloramine sont fixés très solidement au noyau de la molécule et ils aug-

mentent beaucoup la stabilité de l'ensemble. Comme la chlorhydrine $P^3N^3Cl^4(OH)^2$ donne directement naissance à l'acide trimétaphosphimique, suivant l'équation

$$P^3N^3Cl^4(OH)^2 + 4H^2O = P^3N^3O^6H^6 + 4HCl,$$

elle ne peut pas être, d'après ce qui précède, un composé intermédiaire dans le passage de la chloramine à l'acide diimidotriphosphorique. Il est possible que l'hydrolyse porte d'abord sur les atomes de chlore, mais il est évident que la transformation des groupes aminés en ions ammoniums doit s'accompagner d'une modification plus ou moins profonde du noyau lui-même de la molécule.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'organomagnésien du pentaméthylbenzène.* Note de M. **Henri Clément**, présentée par M. Marcel Delépine.

Continuant mes recherches sur les nouvelles synthèses des organomagnésiens du pentaméthyl- et de l'hexaméthylbenzène, j'ai préparé ces deux hydrocarbures en faisant réagir, en présence de chlorure d'aluminium, le chlorure de méthyle, non plus sur le benzène, mais sur le xylène.

L'opération demande 24 heures; en prenant 4 molécules de xylène, elle donne 3 parties de dérivé penta- pour 1 partie de dérivé hexaméthylé. Ces produits se séparent facilement par distillation fractionnée.

Dans ma première Note (¹) j'ai étudié quelques applications du magnésien du bromopentaméthylbenzène, préparé suivant la méthode d'entraînement exposée par M. Grignard (²).

Voici, en abrégé, les nouveaux résultats obtenus :

1° Le chlorure d'acétyle m'a conduit à la *pentaméthylacétophénone* $(CH^3)^5C^6.CO.CH^3$, corps cristallisé en petit bâtonnets fusibles à 110°. J'ai caractérisé cette cétone en préparant son *oxime* et sa *semicarbazone*. Ces deux corps cristallisent en octaèdres. Leurs analyses sont en accord avec la théorie.

Analyse de ladite cétone. — Trouvé : $C = 81,6$; $H = 9,3$. Calculé pour $(CH^3)^5C^6.COCH^3$; $C = 82,10$; $H = 9,47$. Cryoscopie dans l'acide acétique :

(¹) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 665.
(²) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 625.

trouvé 187; calculé 190. Dans cette analyse comme dans les suivantes, nous avons un déficit sur le carbone. Ceci est dû, sans doute, à ce que le noyau benzénique entièrement substitué est extrêmement difficile à brûler complètement.

Le rendement n'a été que de 38 pour 100 car il se forme 17 pour 100 d'un alcool tertiaire mixte, le *pentaméthylphényl-méthyl-éthylcarbinol*, fusible à 52°, ce corps provenant de l'action du bromure d'éthyle-magnésium initial sur la cétone précédente.

Analyse. — Trouvé : C = 81,1; H = 10,2. Calculé pour $(CH^3)^5C^6.C(OH)(CH^3)(C^2H^5)$: C = 81,81; H = 10,90. Cryoscopie dans l'acide acétique : trouvé 209; calculé 220.

2° Le chlorure de benzoyle s'arrête à la première phase, comme le chlorure d'acétyle, et donne la *pentaméthylbenzophénone*, corps cristallisé en longues aiguilles fusibles à 125°. J'ai obtenu son *oxime* et sa *semicarbazone*. Les deux corps cristallisent en octaèdres dans l'alcool.

Analyse. — Trouvé : C = 84,9; H = 7,6. Calculé pour $(CH^3)^5C^6.CO.C^6H^5$: C = 85,71; H = 7,93. Cryoscopie dans l'acide acétique : trouvé, 243; calculé, 252.

Le rendement a été de 35 pour 100. Ce corps donne aussi 14 pour 100 d'un alcool tertiaire mixte, le *pentaméthylphényl-phényl-éthyl-carbinol*, fusible à 49°.

Analyse. — Trouvé : C = 84,1; H = 8,9. Calculé pour $(CH^3)^5C^6.C(OH)(C^2H^5)(C^6H^5)$: C = 85,10; H = 9,21. Cryoscopie dans l'acide acétique : trouvé, 263; calculé, 282.

3° Avec le formiate d'éthyle nous avons rencontré la même anomalie que pour les deux corps précédents. La réaction, en effet, ne va pas jusqu'à l'alcool tertiaire, mais s'arrête à la première phase. Elle conduit ainsi à la *pentaméthylbenzaldéhyde*, corps cristalisé en aiguilles, fusibles à 130°,5. Le rendement a été de 34 pour 100.

Analyse. — Trouvé : C = 80,7; H = 8,7. Calculé pour $(CH^3)^5C^6.CHO$: C = 81,81; H = 9,09. Cryoscopie dans l'acide acétique : trouvé, 166; calculé, 176.

Ce corps donne les réactions de Schiff et de la résorcine. Son *oxime* et sa *semicarbazone* cristallisent en octaèdres dans l'acool, comme celles de la pentaméthylacétophénone et de la pentaméthylbenzophénone.

4° L'acétate d'éthyle, déjà étudié dans ma première Note (*loc. cit.*) se comporte comme le chorure d'acétyle. Le benzoate d'éthyle donne les mêmes réactions que le chlorure de benzoyle.

Bien entendu, dans toutes ces préparations, j'ai dû tenir compte, pour la quantité de réactif à ajouter au magnésien, de la présence, pour moitié du

bromure d'éthylmagnésium. Mais la différence de propriétés entre les produits engendrés par les deux magnésiens est tellement grande qu'il n'y a aucune difficulté à les séparer. Les détails de ces opérations seront d'ailleurs décrits dans un autre recueil.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'acide* 1.9-*diméthyl*-3-*carboxy-tétrahydrophénanthrénique et du* 1.9-*diméthyl-phénanthrène*. Note de MM. **Georges Darzens** et **André Lévy**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons donné (1) la préparation du 1-méthyl-4-chlorméthyl-naphtalène ; ce nouveau dérivé chlorméthylénique nous a permis d'accéder facilement au 1.9-diméthyl-phénanthrène grâce à notre méthode générale de synthèse de dérivés tétrahydrophénanthréniques par cyclisation des acides allyl-naphtyl-méthylacétiques (2).

A cet effet nous avons condensé le dérivé chlorméthylénique (I) avec l'ester malonique sodé suivant notre technique habituelle, ce qui nous a donné sans difficulté l'ester (II) distillant à 201-203° sous 2mm,5.

Cet ester a ensuite été allylé par l'action du bromure d'allyle sur son dérivé sodé et la saponification de ce dernier ester allylé nous a donné l'acide (III) fondant à 184°,5 après cristallisation dans le benzène.

Chauffé dans le vide vers 190° cet acide se décompose avec dégagement de CO^2 et donne finalement l'acide (IV) fondant à 93°,5 ; mais, dans cette décomposition, il se forme simultanément environ 4 pour 100 de la γ-lactone correspondante qui distille à 204° sous 2mm ; on la sépare de l'acide par un traitement au carbonate de soude comme il est indiqué plus loin. En tant qu'acide allylnaphtylméthylacétique, cet acide (IV) s'est facilement

(1) G. Darzens et A. Lévy, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 73.
(2) G. Darzens et A. Lévy, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 2187.

cyclisé en acide tétrahydrophénanthrénique (V) par l'action de trois fois son poids d'un mélange à parties égales d'acides acétique et sulfurique à 40° pendant trois jours. Mais, dans cette opération, il se forme simultanément de la δ-lactone correspondante dans la proportion de 40 pour 100.

(IV). (V). (VI). (VII).

Afin de séparer cette lactone de l'acide cyclisé, le produit de la réaction est neutralisé par un excès d'une solution de carbonate de soude qui dissout l'acide et laisse la lactone qui est extraite à l'éther; l'acide (V) est ensuite précipité par HCl. Cet acide hydrophénanthrénique (V) fond à 201° après cristallisation dans l'acide acétique; quant à la lactone, elle est également cristallisée et fond à 91° après cristallisation dans l'alcool méthylique.

Chauffé avec du soufre à 280-300° l'acide (V) se déshydrogène et donne l'acide phénanthrénique (VI) correspondant fondant à 266°. Si, au contraire, on effectue la déshydrogénation avec le sélénium il faut l'effectuer à 340-350° et il y a simultanément décarboxydation. On obtient alors le 1-9-diméthylphénanthrène (VII) qui, après cristallisation dans l'alcool, se présente sous l'aspect de beaux cristaux blancs fondant à 88°, donnant un picrate fondant à 163°,5 et un styphnate fondant à 181°.

Toutes ces réactions se font facilement, avec un rendement élevé et permettent, par suite, de préparer aisément le 1.9-diméthylphénantrène qui a déjà été obtenu par Haworth et Mavin (¹) par un autre procédé. Ces auteurs donnent 87-88° pour le point de fusion du carbure et 160° pour celui du picrate.

(¹) Haworth et Mavin, *Journ. chem. Soc. London*, 1932, p. 2722.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Nouvelles observations sur la décroissance d'un cristal de calcite dans un milieu isotrope actif; remarque sur les figures de corrosion dans la dolomie.* Note ([1]) de M. **Louis Royer**.

1. J'ai montré ([2]) que, dans l'attaque d'un cristal holoèdre de calcite par des solutions concentrées d'acides organiques actifs dans l'eau, on faisait apparaître sur les faces du rhomboèdre $p(100)$ de la calcite des formes hémièdres holoaxes. Ainsi était mis en évidence l'influence de la dissymétrie des solutions actives sur la symétrie des figures de corrosion qui prenaient naissance sur une face $p(100)$ de calcite au cours de l'attaque.

Les essais décrits ci-dessous ont été effectués pour rechercher si cette influence se manifeste également sur des faces de calcite autres que les faces de clivage. A cet effet, je me suis servi de solutions concentrées à chaud des acides tartriques droit et gauche, malique gauche et aspartique gauche dans l'eau. Avec ces solutions, j'ai attaqué diverses faces naturelles de cristaux de calcite de Saint-Andréasberg et de Cornwall, étudié les figures de corrosion produites et comparé ces figures avec celles obtenues par des solutions d'acides inactifs, tels que les acides chlorhydrique et tartrique inactifs.

Les observations ont porté sur les faces a^1 (111); b^1 (110); e^2 $(2\bar{1}\bar{1})$ et d^1 $(10\bar{1})$.

2. Sur la face a^1 (111), normale à l'axe ternaire, les figures de corrosion sont toujours des triangles équilatéraux quel que soit l'acide employé, que celui-ci soit actif ou inactif. Ces triangles équilatéraux ont dans tous les cas la même orientation : leurs côtés sont perpendiculaires aux trois plans $(10\bar{1})$, $(01\bar{1})$, $(1\bar{1}0)$ qui sont les plans de symétrie du cristal de calcite.

Ainsi contrairement à ce qui se produit avec les faces $p(100)$, les faces a^1 (111) ne mettent aucune dissymétrie en évidence lorsque la solution qui les attaque est constituée par un milieu actif.

Il n'y a à cela rien de surprenant; car il est bien entendu que si la corrosion *peut* faire apparaître une dissymétrie, elle ne le fait pas nécessairement.

2. On retrouve d'ailleurs des faits du même ordre quand on étudie la

([1]) Séance du 27 janvier 1936.

([2]) *Livre Jubilaire Société française de Minéralogie*, 1930, p. 352.

corrosion d'un cristal au moyen d'un liquide inactif. Je n'en donne comme exemple que celui de la dolomie.

La dolomie possède la symétrie ternaire parahémièdre; les trois plans $(10\bar{1})$, $(01\bar{1})$ et $(1\bar{1}0)$ ne sont plus pour elle des plans de symétrie comme cela a lieu dans la calcite ternaire holoèdre. En accord avec ces faits, on a observé depuis longtemps que les figures de corrosion obtenues sur une face $p(100)$ de dolomie avec l'acide chlorhydrique ou azotique sont dissymétriques par rapport au plan $d^1(01\bar{1})$, tandis que sur une face $p(100)$ de calcite ces mêmes figures sont symétriques par rapport à $d^1(01\bar{1})$.

Mais les choses changent si l'on répète les mêmes essais sur une face $a^1(111)$. Aussi bien dans la dolomie que dans la calcite, j'ai obtenu sur $a^1(111)$ des triangles équilatéraux identiques en position dans les deux minéraux. Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par l'examen des figures de corrosion naturelle que les faces $a^1(111)$ de dolomie portent très fréquemment. J'en ai observé sur des cristaux de dolomie provenant du Djebel Melah près de Djelfa (Algérie) et de Lengenbach dans le Binnenthal; elles étaient toujours triangulaires et identiques à celles obtenues au laboratoire.

Ces faits montrent que la corrosion des faces $p(100)$ de calcite et de dolomie avec un acide inactif met bien en évidence l'absence de plans de symétrie dans la dolomie et leur existence dans la calcite en accord avec la symétrie réelle des deux minéraux; mais par contre, on voit que les faces $a^1(111)$ des deux sortes de cristaux ne font apparaître lors de la corrosion aucune différence entre la symétrie de la calcite et celle de la dolomie.

3. Sur les faces $b^1(110)$ et $e^2(2\bar{1}\bar{1})$ de la calcite une solution concentrée à chaud d'acides actifs fait naître des figures de corrosion dissymétriques par rapport à la trace du plan de symétrie P normal à la face en expérience. Avec l'acide tartrique inactif, ces figures tout comme avec l'acide chlorhydrique sont symétriques par rapport à ce plan P.

Les faces du prisme hexagonal de seconde espèce $d^1(10\bar{1})$ ne donnent, aussi bien avec les acides actifs qu'avec les acides inactifs, que des figures dissymétriques.

4. Il résulte de ces essais que l'influence de la symétrie du milieu qui attaque le cristal sur la symétrie des figures de corrosion ne se manifeste pas avec les acides employés sur toutes les faces d'un cristal de calcite, mais sur certaines seulement. Ces faces, sensibles à la dissymétrie des

milieux actifs essayés sont dans la calcite celles qui n'admettent comme seuls éléments de symétrie qu'un plan de symétrie P normal à leur direction (rhomboèdres et prisme hexagonal de première espèce.)

GÉOLOGIE. — *Sur la constitution géologique de la province du Phu-Yên* (*Sud-Annam*). Note [1] de M. **Edmond Saurin**, présentée par M. Charles Jacob.

Située en bordure de la côte d'Annam entre le Cap Varella au Sud et le Col de Cu-Mong au Nord, la province du Phu-Yên mord sur l'extrémité sud-orientale du massif du Kontum ou massif central indochinois [2].

Surtout formée de roches cristallines, sauf dans sa partie Sud aux abords du massif sud-annamitique, où se trouvent des formations sédimentaires, elle est constituée par les séries suivantes :

1° Des gneiss à biotite, à biotite et hornblende, contenant parfois des intercalations ou des amygdales d'amphibolites, le plus ancien substratum étant formé par des micaschistes à muscovite et sillimanite. Ce complexe, très plissé, montre des directions variables selon les affleurements. Ceux-ci ne constituent d'ailleurs dans le Phu-Yên que des témoins épargnés par les intrusions postérieures.

2° De puissantes masses de granites, dirigées NNW-SSE ou sensiblement N-S, recoupent les formations précédentes. Ces granites, se présentant souvent en bancs lités d'épaisseur variable, ont ainsi une allure gneissique, mais leur structure, hormis certaines zones mylonitisées peu épaisses, est encore franchement granitique. Au microscope, ils montrent de nombreuses recristallisations; ils sont plus ou moins déformés, mais les textures cataclastiques, d'ailleurs recristallisées, ne sont que sporadiquement développées. Ils contiennent de la biotite, parfois du sphène et du grenat; leurs feldspaths prédominants sont le microcline et l'orthose, mais ils renferment aussi des plagioclases et, sans en contenir autant que les granites hercyniens mentionnés ci-dessous, appartiennent encore au groupe monzonitique.

---

[1] Séance du 20 janvier 1936.

[2] Voir, pour la partie nord du massif du Kontum, J. H. Hoffet, *Bull. Serv. géol. Indochine*, 20, ii, 1933, p. 124 et, pour sa terminaison sud-ouest, E. Saurin, *Bull. Serv. géol. Indochine*, 22, i, 1935, p. 293.

La répartition de ces granites et la phase orogénique dont ils procèdent paraissent avoir exercé sur la structure de la région une influence prépondérante, qui se retrouve encore actuellement dans les directions dominantes N-S et NNW-SSE de son orographie.

Des gabbros doléritiques à amphibole, seulement observés près de Phuoc-Lanh au milieu des granites, appartiennent peut-être au même cycle, mais pourraient aussi se rattacher aux intrusions suivantes; si l'on peut en effet les rapprocher d'ortho-amphibolites existant dans le Binh-Dinh, au Nord de Dinh-Quang et dérivant de la transformation de roches analogues, l'éloignement des localités ne permet encore de considérer cette analogie de composition comme une preuve certaine de l'âge antéhercynien de ces gabbros.

3° Des granites monzonitiques et granodiorites à biotite et hornblende sont intrusifs dans les roches cristallophylliennes mentionnées en premier lieu et en contiennent parfois des enclaves; ils recoupent aussi, en apophyses plus ou moins importantes, les granites lités précédents. Plus frais que ces derniers, peu ou point déformés, ils présentent tous les caractères des granites monzonitiques hercyniens qui forment, plus au Sud, l'ossature du massif sud-annamitique (1). A la limite méridionale du Phu-Yên, aux environs nord de Cung-Son, ils métamorphisent d'ailleurs des phtanites à radiolaires, fortement plissés, qui représentent en ce point la terminaison septentrionale des affleurements sédimentaires anté-moscoviens du Sud-Annam méridional (2). En dehors de cette zone de contact entre massif sud-annamitique et massif du Kontum, ces granites sont relativement peu abondants dans le Phu-Yên.

4° Une série éruptive, formée d'andésites, dacites et rhyolites avec microgranites, surmonte et recoupe les formations précédentes. Les andésites sont rares et les rhyolites prédominantes. Cette série éruptive, post-hercynienne et antérieure aux *grès supérieurs* liasiques qui, dans la vallée du Song Ca Luy, en contiennent des galets (3), se parallélise aisément avec les formations éruptives identiques du Cambodge et du Sud-Annam méridional, se plaçant elles-mêmes entre le début de l'Ouralien et la fin du Trias (4).

---

(1) E. Saurin, *ibid.*, p. 217.

(2) E. Saurin, *ibid.*, p. 75.

(3) E. Saurin, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 332.

(4) E. Saurin, *Bull. Serv. géol. Indochine*, 22, 1, 1935, p. 348.

5° J'ai précédemment signalé les schistes argileux et les grès du *terrain rouge* norien, les *grès supérieurs* liasiques et les calcaires du Lias supérieur qui, discordants sur l'ensemble des terrains précédents, se trouvent localisés au Sud du Phu-Yên, aux abords de la basse vallée du Song Ba ou Song Da Rang (¹).

6° Enfin, après la vaste lacune habituelle en Indochine, les formations récentes sont représentées par des alluvions et par des basaltes.

Les alluvions sont bien développées dans les basses vallées et les deltas du Song Da Rang et du Song Ky Lô, où leur dépôt s'est effectué au cours du Quaternaire et, en majeure partie, au cours du Quaternaire récent (²).

Les basaltes couronnent des plateaux étendus, tel celui de Van Hoa; ils se retrouvent aussi dans les vallées, comme aux environs de Cung Son et, près de Song Cau, forment des coulées qui descendent jusqu'au niveau de la mer.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Un nouveau type de noyau interphasique.* Note de M. **Gérard Gazet du Chatelier**, présentée par M. Louis Blaringhem.

On sait aujourd'hui que dans un organe végétal en voie de développement actif, certains noyaux en repos transitoire se distinguent très nettement du stade de noyaux au repos définitif. Ce sont ces noyaux, à caractères très particuliers, correspondant à une intercinèse, qu'on appelle noyaux interphasiques.

En 1931, puis en 1934, les travaux de Eichhorn ont permis d'établir parmi les noyaux interphasiques, deux types généraux très dissemblables : le *type prochromosomique* caractérisé par une substance achromatique homogène et le *type chromocentrique* montrant, au contraire, une structure réticulée.

L'étude détaillée de la mitose du *Sterculia platanifolia* va me permettre de placer à côté des deux catégories précédentes, un troisième type de noyau déjà décrit par Mme J. Doutreligne (1933), mais assimilé par l'auteur

(¹) *C. R. somm. Soc. géol. de France*, 1935, p. 15-16.

(²) Alors que, non loin de la limite sud-occidentale du Phu-Yên, dans la moyenne vallée du Song Ba, le comblement alluvial a commencé dès la fin du Néogène (E. Saurin, *C. R. somm. Soc. géol. de France*, 1934, p. 184-186).

au type prochromosomique. En effet, en reprenant ici pour ce troisième type, le terme de *noyau euchromocentrique* utilisé par cet auteur comme synonyme de noyau prochromosomique, je veux montrer que les granules chromatiques contenus dans les noyaux du *St. platanifolia* ne sont ni des prochromosomes ni des chromocentres; l'euchromocentre [1] présente, en effet, des caractères bien déterminés.

La fixation des jeunes racines a été effectuée par la liqueur de Bataillon ainsi que par celle de Helly. Le matériel, débité en coupes de 6 à 10$^{\mu}$, a été coloré par l'hématoxyline de Heidenhain.

Noyau interphasique. — Ce noyau comprend trois éléments bien nets : corps achromatique, nucléole et euchromocentres. Le corps achromatique, ou enchylème nucléaire, a un aspect absolument homogène. On n'y peut reconnaître aucune structure. Le nucléole, presque toujours unique, est volumineux. Il se colore fortement en noir. Enfin, appliqués contre la membrane nucléaire se trouvent un certain nombre de petits grains chromatiques ou euchromocentres, légèrement allongés et épousant plus ou moins étroitement le contour de la membrane du noyau. Certains de ces granules présentent un étranglement parfois très net.

Prophase. — Les éléments précédents ont subi ici des modifications. Le corps achromatique s'est manifestement accru et semble avoir un peu perdu de son homogénéité primitive. Une minutieuse observation ne peut pourtant laisser supposer une structure quelconque.

Par contre, le nombre des euchromocentres visibles a augmenté notablement. De plus, la dualité qui caractérisait quelques-uns d'entre eux précédemment s'étend ici à la plupart.

Les stades immédiatement ultérieurs amènent une nouvelle particularité : l'apparition de traînées achromatiques, incolores, de part et d'autre de chaque euchromocentre. Avec les progrès de la cinèse, ces traînées se chromatinisent graduellement jusqu'à donner un ruban chromatique dans lequel la constriction signalée plus haut disparaît provisoirement. Ce ruban va subir alors une contraction très accentuée de ses extrémités, tandis que l'étranglement médian est de nouveau remis en relief. Chaque masse latérale de la petite haltère se dilate alors et se perfore en son centre. Il s'agit là d'un début de clivage, car chaque petite fenêtre s'allonge ensuite dans l'axe de l'élément et selon les deux sens. Le clivage atteint d'abord la région

---

(1) Pour la justification de ce terme, voir V. GRÉGOIRE, *Bull. Ac. R. Belgique*, Cl. Sc., 5e série, **17**, 1932, p. 1435-1448.

d'étranglement mais ne tarde pas à gagner les extrémités du chromosome. Les deux éléments restent ensuite accolés l'un à l'autre par toute leur longueur, tandis que la région étranglée s'allonge et prend une forme arquée.

La métaphase se caractérise par une superposition géométrique des chromosomes provenant d'un même clivage, à l'équateur du fuseau ; en sorte qu'une vue polaire ne montre que le nombre (diploïde) de 40 chromosomes.

La dissociation anaphasique des chromosomes présente quelques particularités sans intérêt immédiat.

Télophase. — Avant leur arrivée aux pôles, certains chromosomes s'empâtent alors que d'autres ont gardé la forme métaphasique. Cette augmentation de volume de certains éléments se réalise presque uniquement dans les deux extrémités. Ce sont d'ailleurs des régions qui, depuis la fin de la prophase, n'ont cessé d'être plus renflées que le reste.

A leur arrivée aux pôles, tous les chromosomes sont plus ou moins gonflés. A ce moment le noyau s'obscurcit brusquement, mais la teinte uniformément noire se localise bientôt en des endroits précis, situés dans des noyaux-fils symétriquement par rapport au plan équatorial. De plus, à mesure que se constituent ainsi des taches nucléoliniennes destinées à se fusionner pour redonner le nucléole interphasique, les chromosomes se déchromatinisent rapidement pour ne plus laisser, après la reconstitution du noyau, que les organites qui nous ont servi de point de départ.

Avant la reconstitution parfaite du noyau interphasique, les euchromocentres peuvent de nouveau présenter des traînées achromatiques.

Bref, je préfère le terme de euchromocentre à celui de prochromosome, car l'évolution des corpuscules chromatiques du noyau du *St. platanifolia* n'a que très peu d'analogie avec celle décrite par Eichhorn pour les corpuscules du noyau de *Cochlearia officinalis*. Le terme de chromocentre ne convient pas car, d'après Echhorn, il correspond à des granules chromatiques épars sur un réseau chromatique. De plus, lors de la formation des chromosomes, plusieurs de ces chromocentres peuvent parfaitement s'unir pour constituer un chromosome.

L'euchromocentre tient donc du prochromosome, il est le point de départ d'un chromosome et le nombre définitif des euchromocentres correspond à celui des chromosomes. Il tient également du chromocentre et représente, comme ce dernier, une portion d'un chromosome télophasique et les traînées achromatiques qui le prolongent en prophase peuvent figurer une ébauche de réseau achromatique.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Aperçu sur la composition de la sécrétion de* Primula obconica *Hance*. Note de M. **Maurice Hocquette**, présentée par M. Louis Blaringhem.

La nature de la substance excrétée par les poils de *Primula obconica* bien qu'elle ait déjà fait l'objet de recherches n'est pas encore élucidée.

Des documents intéressants sur les caractères microchimiques furent en effet publiés par Nestler et ensuite par Brunswik, mais s'ils décrivent les aspects divers de l'excrétat et son comportement vis-à-vis d'un certain nombre de réactifs ces auteurs ne concluent pas avec précision à la présence de corps définis. Des travaux chimiques furent en outre effectués par Bloch et Karrer qui ont abouti à la conclusion que la sécrétion renfermait une substance qu'ils ont appelé *primine*, corps impossible à classer, dans la formule duquel ($C^{14}H^{18}O^3$ ou $C^{14}H^{20}O^3$) entreraient un groupement oxhydrile et un groupement lactonique.

Nous donnons ci-dessous le résultat de quelques réactions microchimiques que nous avons effectuées sur l'excrétion de cette primevère, qui fournissent des indications sur sa composition.

L'action sulfurique provoque l'apparition d'une teinte jaune, puis rose violacé, dans les cellules sécrétrices; la sécrétion, renfermée dans le réservoir ou extra-cuticulaire, prend une coloration jaune foncé et ensuite rose plus ou moins accentué. En général ces colorations sont très fugaces, la sécrétion étant très soluble dans le réactif, et diffusent dans le liquide. Lorsque la sécrétion résiste un peu plus longtemps à la dissolution elle passe successivement du jaune d'or au rose saumon, puis rose vif, au rouge pourpre ou rouge sang, au vert émeraude et enfin au bleu. Lorsque l'action de l'acide est lente les formes cristallines, existant normalement dans les amas de sécrétion qui s'est écoulée au dehors par rupture de la cuticule, offrent une teinte bleu violacé. L'addition d'une très petite quantité d'alcool à 96° provoque la dissolution de la sécrétion et il se forme de fines aiguilles cristallines qui sont colorées en bleu violacé pâle.

La réaction de Tchugaeff amène une dissolution presque instantanée de la sécrétion sous- ou extra-cuticulaire qui auparavant se colore en rouge; le liquide, au moment de sa dissolution, prend une coloration rouge; le contenu des cellules sécrétrices est rose.

La réaction de Hesse est positive: la dissolution est extrêmement rapide,

la coloration du contenu des cellules sécrétrices fugace, et les gouttelettes de chloroforme sont colorées en rose carminé plus ou moins foncé.

La réaction de Liebermann, pratiquée sur fragments d'épiderme non fixés, suivant la méthode préconisée par Romieu [1], provoque l'apparition dans les cellules terminales et subterminales du poil d'une teinte violacée.

La réaction de Liebermann-Burchard donne un ton rouge à la sécrétion au moment de sa dissolution. On observe parfois lorsque la dissolution est lente une coloration *verte* des amas de sécrétion. Le contenu cellulaire des éléments sécréteurs est rose saumon.

L'acide sulfurique concentré additionné d'acide sélénieux confère avant sa dissolution et surtout au moment de sa dissolution une coloration rouge cerise à la sécrétion ainsi qu'une teinte identique mais plus pâle aux cellules sécrétrices.

La réaction de Mitchell produit en même temps que la dissolution une coloration rouge sang intense de la sécrétion, rose du contenu des cellules terminales et subterminales.

L'anhydride acétique et le chlorure de zinc confèrent à la sécrétion une coloration verte, une coloration rose saumon au contenu cellulaire.

Ces quelques réactions, que nous avons pu appliquer à la sécrétion de *Primula obconica*, avec d'ailleurs d'assez grandes difficultés techniques par suite de la solubilité extrême de cette sécrétion dans l'acide sulfurique, l'anhydride acétique, le chlorure d'acétyle, le chloroforme, et du fait que la réaction ne se produit en général qu'au moment de sa dissolution, permettent de déceler des corps appartenant au groupe des saponosides; en outre il semble qu'on puisse admettre que des stérols entrent également dans la constitution de la sécrétion.

La réaction de Kobert (colorations successives jaune, rouge, vert et bleu en présence d'acide sulfurique), la cristallisation en aiguilles qui se colorent en bleu par l'acide sulfurique, la coloration rouge par le mélange d'acide sulfurique et d'acide sélénieux, la réaction de Mitchell positive sont caractéristiques des saponosides.

D'autre part les réactions de Liebermann et Liebermann-Burchard, de Tchugaeff qui est particulièrement nette, de Hesse, l'action de mélange d'anhydride acétique et de chlorure de zinc indiqueraient la présence de physterols.

Dans les travaux antérieurs, nous n'avons trouvé comme pouvant se

---

(1) M. Romieu, *C. R. Soc. Biol.*, **92**, 1925, p. 787.

rapporter à ces réactions que la mention que font d'abord Nestler de la formation d'aiguilles par évaporation de solutions de la sécrétion dans des solvants et de leur verdissement puis bleuissement en présence d'acide sulfurique, ensuite Brunswik de la dissolution de la sécrétion dans l'acide sulfurique avec coloration bleue; observations fragmentaires de la réaction de Kobert, ces auteurs ne signalant pas les colorations successives que nous avons observées.

Il semble donc que l'on puisse conclure que des saponosides ou des corps chimiquement voisins et sans doute des phytosterols entrent dans la composition de la sécrétion de *Primula obconica*. Les caractères donnés par Bloch et Karrer pour la primine peuvent d'ailleurs se rapporter à une sapogénine (aglycone de saponoside).

AGRONOMIE. — *Sur l'examen des blés et des farines au moyen de l'extensimètre.* Note de M. **Marcel Chopin**, présentée par M. Émile Schribaux.

MM. Nottin et Daron citent ([1]) la formule (I) actuellement employée dans l'essai de l'extensimètre pour déterminer la quantité d'eau à utiliser en fonction de l'humidité de la farine; ils proposent une autre formule (II) suivant laquelle les pâtes reçoivent la même quantité d'eau totale, ainsi que je l'indiquais dans ma première publication relative à cet appareil.

Ces deux formules sont inégalement sensibles à la teneur en humidité de la farine. La variation de la quantité d'eau ajoutée pour 1 pour 100 d'humidité est de $3^{cm^3},5$ dans le cas de la formule (I), et de $6^{cm^3},1$ dans le cas de la formule (II). Il en résulte que toute cause d'erreur ou de non comparabilité dans la détermination de l'humidité présente une influence sensiblement plus grande avec la seconde formule.

C'est pour cette raison d'ordre pratique, et parce que l'extensimètre est employé non seulement dans les laboratoires mais principalement dans l'industrie, que j'ai été conduit à adopter la formule (I), également déterminée, mais moins sensible aux erreurs fréquemment constatées dans la mesure de l'humidité des farines. Je me réserve du reste de revenir à la formule initiale, si, comme j'ai lieu de le supposer, il est possible pratiquement d'uniformiser les conditions dans lesquelles s'effectuent ces dernières mesures.

([1]) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1217.

En ce qui concerne les causes de divergences que peuvent apporter ces formules dans les déterminations faites à l'extensimètre par des laboratoires différents, elles ne peuvent apparaître, sous la réserve qui précède, dans le cas le plus général, où des échantillons identiques sont soustraits, par un emballage convenable, à une variation de leur taux d'humidité. Je reviendrai prochainement sur les causes des écarts qui peuvent être constatés, tout au moins sur celles qui ne proviennent pas simplement de négligences opératoires.

MM. Nottin et Daron abordent ensuite l'influence de ces formules de correction sur l'échelle des W des blés. Cette influence existe, mais toute la question est d'en reconnaître l'importance relative. Il est donc indispensable de rappeler que cette échelle est très étendue : de près de zéro à 400 environ. Si, d'autre part, on examine les farines industrielles, étudiées à l'extensimètre avec des taux d'humidité semblables, grâce à l'humidification des blés qui précède la mouture, on constate que l'échelle des W garde une étendue du même ordre. On trouve parfois dans le commerce des farines à peine panifiables, qui ont un W de 30, alors que certaines farines dites de « force » ont des W qui atteignent et dépassent 400.

S'il était vrai enfin que cette question d'humidité jouât le rôle important que leur assignent les auteurs dans le classement des variétés, on devrait constater des W systématiquement plus élevés lorsqu'elles sont examinées à de plus faibles taux d'humidité. Il suffit de se reporter aux centaines d'essais effectués annuellement, par exemple par M. Loeb (Centres Nationaux d'expérimentation) ou par MM. Molle et Dumon (Centre de Crest, Drôme) pour reconnaître l'absence d'une relation entre ces deux facteurs, dans les limites naturelles d'expérimentation.

L'observation de MM. Nottin et Daron relative à cette influence de l'humidité dans le classement des blés à l'extensimètre reste à mon sens justifiée dans les cas extrêmes de blés très secs ou très humides; elle ne présente pas le caractère très général qu'ils on cru devoir lui attribuer.

PHARMACOLOGIE. — *Étude de la fixation de l'alcool sur l'encéphale de rat rendu expérimentalement alcalosique*. Note de Mlle **Jeanne Lévy**, présentée par M. Ch. Achard.

Des expériences antérieures (¹) ont montré que le chien et le poisson rendus expérimentalement alcalosiques se montrent hyposensibles à certains hypnotiques et anesthésiques généraux. J'ai entrepris une étude similaire chez le rat anesthésié avec de l'alcool, chez lequel il est possible d'augmenter la réserve alcaline de 15 à 20 pour 100 par injection intraveineuse, soit d'une solution de soude à 1 pour 100, soit d'une solution de carbonate de soude à 2,5 pour 100. Les deux groupes d'animaux recevant ces substances se comportent différemment vis-à-vis de l'alcool.

La dose minimum anesthésique d'alcool chez le rat normal (soit $2^{mg},16$ par gramme), qui reste efficace chez le rat qui reçoit de la soude, demeure inefficace vis-à-vis du rat qui reçoit du carbonate de soude; chez ce dernier animal il est nécessaire d'injecter une dose de $2^{mg},72$ par gramme pour obtenir une anesthésie d'une durée de 3 à 4 minutes. L'animal rendu alcalosique par le carbonate de soude se montre hyposensible à l'alcool dans la même mesure que l'animal accoutumé à l'alcool depuis six mois (²).

Pour tenter de comparer ces deux états et pour pouvoir les opposer à l'hypersensibilité provoquée par l'acidose (³), j'ai étudié la pénétration et la fixation de l'alcool chez le rat rendu expérimentalement alcalosique par une injection intraveineuse de carbonate de soude à raison de $0^{mg},25$ par gramme. Chez ces animaux l'alcool a été dosé dans le sang et le cerveau (⁴), les animaux étant sacrifiés de 1 à 30 minutes après l'injection, soit de $2^{mg},16$ par gramme d'alcool (dose minimum anesthésique chez le rat normal), soit de $2^{mg},72$ par gramme d'alcool (dose minimum anesthésique chez le rat alcalosique ou chez le rat accoutumé à l'alcool).

(¹) M. Tiffeneau et D. Broun, *C. R. Soc. Biol.*, **119**, 1935, p. 1382; M. Tiffeneau, Jeanne Lévy et D. Broun, *Arch. intern. Pharm. et Therap.*, **38**, 1930, p. 463; *Paris Médical*, **20**, 1930, p. 502; *C. R. Soc. Biol.*, **112**, 1933, p. 1507.

(²) Jeanne Lévy, *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 973; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **17**, 1935, p. 47.

(³) Jeanne Lévy, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 1069.

(⁴) Les dosages ont été effectués d'après la technique de M. Nicloux (*Bul. Soc. Chim. Biol.*, **13**, 1931, p. 857); chaque chiffre consigné dans le tableau ci-après représente la moyenne d'une série de dosages effectués sur un nombre d'animaux variant de 4 à 7.

Animaux normaux.			Temps après lequel l'animal est sacrifié (minutes).	Animaux alcalosiques.		
Nombre d'animaux utilisés.	Quantité moyenne (gr.) d'alcool pour 100 fixée par le sang.	Quantité moyenne (gr.) d'alcool pour 100 fixée par l'encéphale.		Nombre d'animaux utilisés.	Quantité moyenne (gr.) d'alcool pour 100 fixée par le sang.	Quantité moyenne (gr.) d'alcool pour 100 fixée par l'encéphale.
a. Injection de $2^{mg},16$ *par gramme* (dose anesthésique liminaire chez le rat normal).						
7	0,361	0,388	1	5	0,330	0,345
5	—	—	3	4	0,287	0,272
6	0,358	0,342	5	5	0,250	0,247
4	0,250	0,241	30	5	0,212	0,207
b. Injection de $2^{mg},72$ *par gramme* (dose anesthésique liminaire chez le rat alcalosique).						
4	0,420	0,449	1	4	0,388	0,421
6	0,402	0,384	5	6	0,330	0,311

Il ressort nettement de ces chiffres que chez le rat alcalosique l'élimination de l'alcool est, d'une part, plus précoce, d'autre part, plus importante que chez le rat normal. Ce phénomène est dû, sans aucun doute, à l'hyperventilation pulmonaire qui suit l'injection intraveineuse de carbonate de soude; il explique la nécessité d'administrer à l'animal alcalosique une dose plus importante d'alcool que celle qui amène le rat normal au même état anesthésique. Bien que la teneur en alcool du cerveau du rat alcalosique anesthésié ($0^{g},420$) soit supérieure (une minute après l'injection à la teneur en alcool du cerveau du rat normal maintenu dans le même état (0,388) il n'est pas possible, dans les conditions expérimentales utilisées, de conclure à un état d'hyposensibilité cellulaire, car déjà cinq minutes après l'injection d'alcool (au moment du réveil) la teneur en alcool du cerveau du rat alcalosique (0,311) est inférieure à la teneur en alcool du cerveau du rat normal (0,342); elle est d'ailleurs également nettement inférieure à la teneur en alcool du cerveau du rat accoutumé (0,375) chez lequel un état d'hyposensibilité cellulaire a été démontré ([2]).

Conclusions. — 1° La dose minimum anesthésique d'alcool chez le rat normal, reste efficace chez le rat rendu expérimentalement alcalosique par la soude; elle est inefficace chez le rat rendu expérimentalement alcalosique par le carbonate de soude;

2° L'hyposensibilité à l'alcool du rat rendu expérimentalement alcalosique par le carbonate de soude est due à une élimination plus précoce de l'alcool par suite de l'hyperventilation pulmonaire; cet état ne peut être ni comparé à l'hyposensibilité cellulaire observée chez le rat accoutumé à l'alcool ni opposé à l'hypersensibilité cellulaire du rat rendu expérimentalement acidosique.

SPECTROCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les spectres de fluorescence de la deutéroporphyrine et de la pyroporphyrine : structure fine, émission dans le proche infrarouge.* Note de MM. **Ch. Dhéré** et **O. Biermacher**, présentée par M. Louis Lapicque.

La deutéroporphyrine, isolée à l'état pur, en 1926, par H. Fischer (¹), est intéressante au point de vue clinique quand il s'agit de dépister les hémorragies occultes, soit gastriques, soit intestinales. Nous avons étudié son spectre de fluorescence, qui n'avait pas encore été déterminé; et nous avons fait la même étude pour la pyroporphyrine XV qui dérive de la chlorophylle, mais qui, par son spectre d'absorption, peut être rattachée aux porphyrines provenant de l'hématine (²). Il est essentiel de dire que nous devons ces échantillons à l'obligeance de M. le professeur Hans Fischer : ce qui donne toute garantie pour la pureté.

Dans l'éther éthylique pur, la structure apparaît avec une netteté et une complexité remarquables. Avec la deutéroporphyrine, à partir de la bande principale (sur λ 623$^{m\mu}$ environ), on observe 6 autres bandes de fluorescence dans l'orangé et le rouge. Les deux petites bandes moyennes (cannelures α et β du type I) sont nettement dédoublées (par rapport au spectre bien connu de la coproporphyrine dans la pyridine), et la lueur près de la bande principale est si bien délimitée qu'elle offre l'aspect d'une petite bande à part (même en solution pyridinique). Le spectre de la pyroporphyrine est très analogue; mais, seule, la cannelure la plus voisine de la bande principale est nettement dédoublée. On distingue ces détails de structure sur les spectres agrandis I et II de la figure 2. Sur la figure 1, nous avons ajouté les spectres obtenus en milieu acide, dont il n'y a d'ailleurs rien de spécial à dire (type II).

L'enregistrement sur plaque infrarouge (*fig.* 2, III) montre que pour la coproporphyrine (C) et la deutéroporphyrine (D), il existe des bandes d'émission supplémentaires. Ces bandes, par rapport à celles de la protoporphyrine (P), sont en général plus réfrangibles. Il en a été ainsi également pour la pyroporphyrine dissoute dans l'éther. Sur le spectrogramme IV (*fig.* 2), on voit les bandes d'émission dans l'infrarouge pour la protopor-

(¹) H. Fischer et F. Lindner, *Ztschr. f. physiol. Chem.*, **161**, 1926, p. 16.

(²) Cf. l'article de A. Kirstahler dans les *Tabulae Biologicae*, **7**, 1931, p. 258.

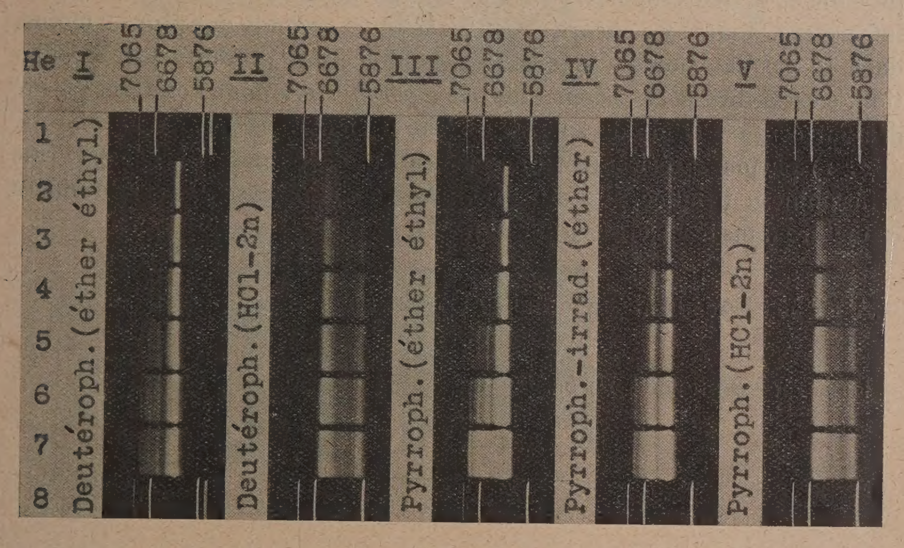


Fig. 1. — Deutéroporphyrine et pyroporphyrine.

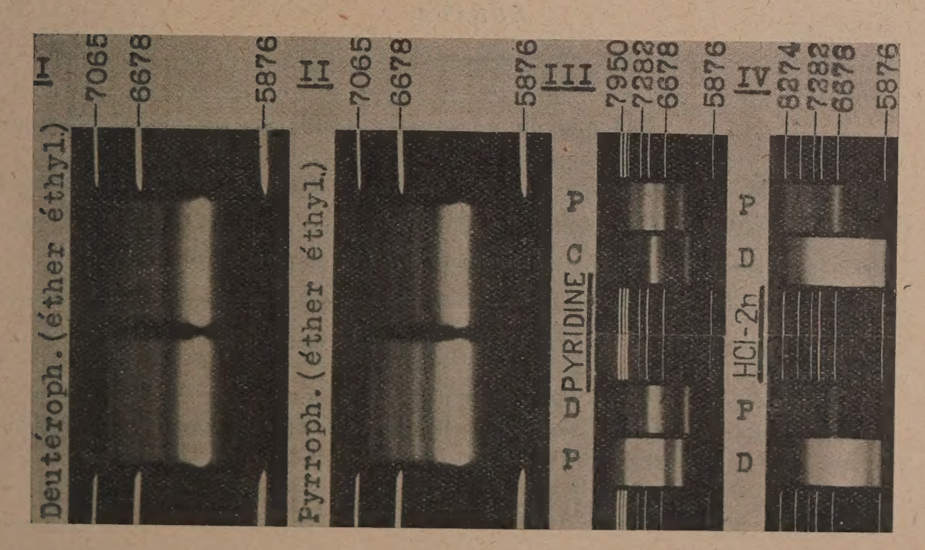


Fig. 2. — Mêmes porphyrines : agrandissements (I et II) et émissions dans l'infrarouge (III et IV).

phyrine et la deutéroporphyrine en solution acide (¹). Cette fluorescence infrarouge, dont il y a encore si peu d'exemples, semble due plus ou moins, dans le cas des porphyrines, à une modification produite par irradiation, c'est-à-dire à la présence de *photoporphyrines* dont l'existence a été démontrée par l'étude du spectre d'absorption (²). Le spectrogramme IV (*fig.* 1) permet précisément de constater que, pour la pyroporphyrine suffisamment irradiée, il y a un renforcement d'intensité de la première cannelure dans le spectre visible (³).

A 15^{h}55^m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16^{h}5^m.

A. Lx.

ERRATA.

(Séance du 27 janvier 1936.)

Note de M. *Marcel Godchot* et Mlle *Germaine Cauquil*, Sur l'action de l'oxyde de sélénium sur quelques cyclanones :

Page 328, ligne 2, *au lieu de* cyclooctane-1.2, *lire* cyclooctanedione-1.2.

(¹) Sur les spectres III et IV (*fig.* 2), il y a respectivement, comme références, des raies infrarouges de Rb ou de Ag.

(²) H. Hellström, *Arkiv för Kemi*, 11 B, n° 11, 1933, p. 1.

(³) Les résultats numériques seront donnés ailleurs et devront être rapprochés de ceux que vient de publier A. Stern (*Ztschr. f. physikal. Chem.*, A, 175, 1935, p. 38).